Zur Chemie kristalliner Aggregationsformen

Untersuchungen an basischen Kupferverbindungen

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Toa Labanukrom
aus Bangkok (Siam)

DRESDEN und LEIPZIG 1929
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. V. Kohlschütter angenommen.

Bern, den 20. Dezember 1928.

Der Dekan:
Prof. S. Mauderli.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Abdruck aus „**Kolloidchemische Beihefte**“ Band XXIX, Heft 1—4. Herausgegeben von Prof. Dr. **Wo. Ostwald,** Leipzig. (Verlag von **Theodor Steinkopff,** Dresden und Leipzig.)

Druck von B. G. Teubner, Dresden.

Seiner Königlichen Hoheit

dem Prinzen

Mahidol von Songkla

Prinzen von Siam

in Dankbarkeit

I. Aufgabe und Untersuchungsmethode.

Vorbemerkung von V. Kohlschütter.

1. Die vorliegende Untersuchung bewegt sich auf einem Gebiete, das als „Chemie der kristallinen Aggregationsformen" bezeichnet werden kann und bis jetzt nur wenig bearbeitet worden ist. „Der Fragenkomplex, der darunter verstanden wird, ist in der Erfahrung gegeben, daß viele Stoffe entweder ständig oder unter gewissen Bedingungen in einer Art der Verwachsung oder Vereinigung mikroskopischer oder makroskopischer Kristallindividuen auftreten, die nicht nur die Natur der Substanz oder ihre spezielle Herkunft zu erkennen gestattet, sondern einer Stoffart unter Umständen überhaupt erst ihr Interesse gibt."[1]) Zahlreiche Beispiele findet man in den mineralogischen Vorkommen gewisser Stoffe, bei kristallinen Ausscheidungen in Organismen, im Gebiete der qualitativen Mikroanalyse, der elektrolytischen und sonstigen Metallkristallisation usw.

Ihr Interesse gewinnt die Erscheinung dadurch, daß man es oft mit charakteristisch gestalteten Gebilden zu tun hat, die sich als etwas Ganzes, als Individuen von bestimmtem Aufbau und eigentümlicher Gliederung aus der Masse chemisch gleichartigen Stoffes ausgesondert haben. Nach der Art der Zusammenfassung und Verknüpfung von Teilen sind gewisse Formtypen in zwar großer aber doch immerhin begrenzter Zahl unterscheidbar, und nach der Größe, Gestalt, Ausbildungsart der Teile sind solche Typen wieder stark individuell differenziert.

[1]) Vgl. Kohlschütter, Zeitschr. f. Elektrochem. **33**, 272 (1927).

Derartige Aggregationsformen sind gewissen Stoffen immer, oder einzelnen Stoffen wenigstens unter bestimmten Bedingungen zugeordnet, und hierin liegt das Moment, welches ihre Untersuchung zu einer chemischen Angelegenheit macht, insofern es die Aufgabe physikalisch-chemischer Stoffbeschreibung ist, die Eigenschaften der Stoffe als Ausdruck ihres Wesens und als Funktion der Umstände zu erfassen.

2. Die bisherige Betrachtung der kristallinen Aggregationsformen ist fast nur deskriptiv, soweit ihre Gestalt in Frage kommt, empirisch, soweit die Stoffart in Betracht gezogen wird. Gruppierungen der Formen, die in der Physiographie der Mineralien in Gebrauch sind, pflegen von der Beschaffenheit der Teile und der allgemeinen Art der Zusammenordnung auszugehen, ohne nach ihren Ursachen und dem Zusammenhang mit der Natur der Substanz zu fragen.

Hier entsteht somit die allgemeine Aufgabe, 1. nach den Grundlagen des Zustandekommens typischer Aggregationsformen zu suchen; 2. die Aggregationsformen im Einzelfalle zu charakterisieren und als Folge bestimmter Wirkungsfaktoren zu beschreiben; 3. Zusammenhänge zu finden zwischen den Aggregationsformen in ihrer typischen individuellen Gestaltung und einerseits der Stoffart, andererseits den Bildungsbedingungen, wobei man sich für jenes an die kristallographischen Merkmale und an die „chemischen Eigenschaften" der Stoffe im ganzen Umfang der Bedeutung dieses Wortes, für dieses an die äußeren, physikalischen Voraussetzungen der Stoffbildung und die chemisch-physikalischen Begleitumstände zu halten hat.

Hierfür sind verschiedene Arten des Vorgehens möglich. Man kann daran denken, das vorliegende empirische Material, d. h. beschriebene und gesammelte Objekte, an denen die ins Auge gefaßte Erscheinung hervortritt, zu bearbeiten und zu vergleichen. Aber eine solche Aufgabe ist schwierig, und der Weg erscheint ungeeignet, weil der anatomische Aufbau der Gestalten vielfach nicht leicht zu erkennen ist, weiter das Vorhandensein von Fremdstoff, der in kleinen Mengen von Einfluß auf die Bildung gewesen sein kann, sich nachträglich qualitativ und quantitativ oft kaum genügend sicher feststellen läßt, schließlich sonstige Umstände und Zufälligkeiten, die unter Umständen eine große Rolle bei der Stofformung gespielt haben, nicht mehr zu ermitteln sind.

Demgegenüber verspricht die genetische Betrachtung von vornherein mehr Erfolg; d. h. man muß die Entstehung der Formen unter möglichst übersichtlichen Bedingungen, in reinen Stoffsystemen und

unter selbstgewählten Änderungen der Umstände, verfolgen, wobei es in Anbetracht der zweifellos großen Komplikation der Phänomene zweckmäßig sein wird, 1. vergleichbare Substanzen verschiedener Art heranzuziehen, 2. gleichartige Bildungsvorgänge zu benutzen und 3. auf die Kontrollierbarkeit der willkürlichen Veränderungen der Systeme zu achten.

Bei dem fast vollständigen Fehlen vorbereitet vorliegenden Materials solcher Art konnte man nur an irgendeiner Stelle mit systematischen Beobachtungen beginnen, wobei man sich sagen mußte, daß es mehr oder weniger vom glücklichen Zufall abhängen würde, ob ein Tatsachenmaterial zu beschaffen sei, das weiter führende Schlüsse gestattete. Die Hauptsache schien, überhaupt einmal ein Beobachtungsmaterial zu haben.

3. Bei der Umschau, wo mit Versuchen einzusetzen sei, ließ sich das Augenmerk von vornherein auf einige wahrscheinlich vorteilhafte Eigenschaften der zu benutzenden Stoffe und Voraussetzungen ihrer Entstehung richten.

Unter den feststoff-bildenden Systemen kamen zunächst vor allem kristallisierende Lösungen in Frage. Denn wenn auch bei der Bildung aus einer Gasphase grundsätzlich einfachere Bedingungen bestehen, so ist doch experimentell die Ausscheidung aus Lösung für das vorliegende Problem leichter zu handhaben; die Entstehung in erstarrendem Schmelzen aber leidet unter dem aus den Erfahrungen der Metallographie und Petrographie wohlbekannten Nachteil, daß die sich bildenden Individuen — seien es Kristalle oder Aggregate — sich gegenseitig in der Entwicklung stören.

Sodann waren vor allem schwerlösliche Substanzen ins Auge zu fassen, damit verdünnte Systeme zur Anwendung kommen konnten, doch mußte die Schwierigkeit umgangen werden, die daraus entsteht, daß sehr schwer lösliche Stoffe nicht leicht gut kristallisierende und gut beobachtbare Individuen und Aggregate zu liefern pflegen, weil sie gewöhnlich zu schnell und daher unvollkommen ausgebildet entstehen und zu klein bleiben. Anderseits sind bei leichter löslichen Substanzen, die in größeren Individuen zu erhalten sind, die Kristallisationsbedingungen, besonders das Verhältnis von Wachstum und Keimbildung, schwer zu regeln und die Aggregation von Individuen ist mehr vom Zufall beeinflußbar, so daß ein Einblick in die Zusammenhänge wiederum erschwert ist.

Für die Untersuchung wurde daher zum Voraus das mikroskopische Gebiet, und zwar das mit stärkeren Vergrößerungen

zugängliche, in Aussicht genommen, um zugleich womöglich einen späteren Anschluß an das ultramikroskopische vorzubereiten.

Im Hinblick hierauf erschien es zweckmäßig, von der Kristallisation übersättigter Lösungen durch Abkühlung oder Ionenfällung abzusehen, und die Bildung des kristallisierbaren Körpers durch langsam verlaufende Reaktionen herbeizuführren.

Um die Vergleichbarkeit der chemischen Verhältnisse zu erreichen, sollte eine Gruppe analoger Verbindungen benutzt werden, die nach gleichartiger Reaktion zu gewinnen war, und weiter eine solche, innerhalb deren möglichst verschiedenen Formen sowohl der Einkristalle wie der Aggregate zu finden waren, was bei nicht zu einfacher Zusammensetzung eher als etwa bei einfachen heteropolaren Salzen zu erwarten war.

4. Alle diese Gesichtspunkte lenkten die Aufmerksamkeit auf eine Klasse von Substanzen, die sich nach gewissen Erfahrungen von anderen Arbeiten her als geeignet erweisen konnten, nämlich die basischen Kupfersalze.

Diese finden sich zum Teil kristallisiert in der Natur und gehören speziell zu den Mineralien, die in typischen Aggregationsformen vorkommen. — Künstlich werden sie durch Fällung in Gestalt schwer löslicher Niederschläge, als feinpulverige disperse Körper mit undeutlicher Ausbildung der Individuen bis hin zu kolloiden Zerteilungen erhalten, können aber durch gewisse langsame Reaktionen — speziell die hydrolytische Salzspaltung — als ausgebildete Kristalle und Kristallaggregationen gewonnen werden, die mikroskopisch gerade im gewünschten Gebiet gut erfaßbar sind. — Chemisch sind sie verhältnismäßig einfach zusammengesetzt und stellen ziemlich sicher einen gleichartigen Typus komplexer Verbindungen dar, die nur durch ihre Anionen verschieden sind, und zugleich treten sie in charakteristisch verschiedenen, regelmäßig wiederkehrenden Aggregationsformen auf, die sie fast mehr als ihre Kristallformen unterscheiden.

5. Hiernach ergab sich eine einfache allgemeine Arbeitsweise. In Lösungen reiner Kupfersalze wurde bei mäßig erhöhter Temperatur (60—70°) Hydrolyse herbeigeführt. Da die Erwärmung allein nicht genügt, um in angemessenen Zeiten kristalline Ausscheidungen zu gewinnen, wurde die Spaltung durch Anwendung von Harnstoff befördert, der als eine der schwächsten Basen sich besonders geeignet zeigte, konstante Verhältnisse in der Lösung aufrechtzuerhalten und den Prozeß zu regeln.

Die präparative Arbeit wurde in erster Linie auf die Gewinnung

zur mikroskopischen Beobachtung geeigneter Produkte eingestellt, die besonders auch photographisch festgehalten werden sollten, da bei einer derartigen Untersuchung nicht immer von Anfang an klar ist, was an einem Präparat beachtenswert und bedeutungsvoll ist. Zugleich sollten nach Möglichkeit auch die Entwicklungsstadien der kristallinen Bildungen verfolgt werden.

Weitere Untersuchungen wurden an den Produkten nach mikrochemischer Methodik vorgenommen, makropräparative und makroanalytische Arbeitsweisen zur Vergleichung und Identifizierung der einzelnen Substanzen herangezogen. Dagegen sahen wir — nach anfänglichen Versuchen in dieser Richtung — von einer phasentheoretischen Bearbeitung ab, die in neuerer Zeit zur Aufklärung der Chemie gerade der basischen Kupfersalze mehrfach unternommen wurde, sowie von einem eingehenden analytischen Studium der Ausscheidungsprodukte.

Veranlaßt wurde dies durch die Erkenntnis der Schwierigkeit, schon kleine Mengen morphologisch einheitlich zu gewinnen, und diese Schwierigkeit nahm sichtlich zu, wenn größere Mengen dargestellt werden sollten. Die Produkte grob-präparativer Herkunft zeigen meist Uneinheitlichkeit in der Gestaltung der isolierten bzw. der aggregierten Individuen. Dies rechtfertigte ein gewisses Mißtrauen gegen ihre chemische Einheitlichkeit (besonders nachdem man etwas Einblick in die Ursachen, welche spezielle Aggregationsformen oder Deformationen von Einkristallen hervorrufen, gewonnen hatte), obwohl es sich nicht immer bestätigte und mikroskopisch recht verschieden aussehende Produkte doch die gleiche analytische Zusammensetzung finden ließen.

Es wurde für statthaft gehalten, diese unumgänglichen Vorarbeiten jeder physikalisch-chemischen bzw. morphologischen Untersuchung scheinbar zu vernachlässigen, da die Formel für die Zusammensetzung der einheitlichen Verbindungen meistens bekannt und unsere Untersuchung auf ein anderes Ziel als die Auffindung aller im Gebiete der basischen Kupfersalze etwa existierenden Verbindungen gerichtet war. Sie war in ihrer Richtung ohnehin schon zeitraubend und mühevoll genug.

Um die kristallographische Kennzeichnung haben wir uns bemüht, soweit uns das möglich war. Auch sie begegnete größeren Schwierigkeiten als erwartet wurden und selbst von erfahrenen Kristallographen, deren Hilfe uns zu teil wurde, leicht bewältigt werden konnten.

II. Zur Chemie der basischen Kupfersalze.

1. Basische Kupfersalze finden sich, wie erwähnt, mehrfach als Mineralien in der Natur. Die Zahl der präparativ gewonnenen Produkte, die als solche in der Literatur beschrieben werden, ist sehr groß und wird dadurch noch mehr vergrößert, daß Verbindungen bekannt sind, die neben Kupfer noch andere Schwermetalle enhalten. Die Salze sind z. T. als kristallisierende Verbindungen genügend definiert, obwohl auch bei diesen die Angaben über die Zusammensetzung merkwürdig schwanken, und zwar nicht nur bezüglich des Verhältnisses Metall/Anion.

Die Literatur über die basischen Kupfersalze durchzuarbeiten ist ein unerfreuliches und undankbares Geschäft. Ein großer Teil der analysierten und mit einer Formel verzeichneten Verbindungen war zweifellos nicht einheitlich. Namentlich bei den durch Fällung erhaltenen Produkten lagen jedenfalls oft Gemenge mehrerer Verbindungen vor, häufig auch wohl Adsorptionsverbindungen und Übergänge zu solchen, was bei ihrem teilweise kolloiden Charakter nicht wundernehmen kann und vielleicht zum Wesen dieser Substanzen überhaupt gehört. Die Verhältnisse werden dadurch noch weiter kompliziert, daß solche Übergänge zustande kommen auf der Grundlage einerseits einer Adsorption von Anionen durch Hydroxyd und anderseits von kolloidem Hydroxyd durch kristalline Substanz: je nachdem in einem Körper der Charakter des einen oder anderen überwiegt, scheint dies nach gewissen Beobachtungen sich auch bei wirklichen „basischen Salzen", d. h. Verbindungen, die einerseits Base, anderseits Salze sind, geltend zu machen, so daß die Produkte vielfach kaum bestimmten Formeln entsprechen können.

Infolgedessen müssen selbst Untersuchungen an Hand der Phasenregel auf grundsätzliche Schwierigkeiten stoßen. Immerhin ist Donnan recht zu geben, wenn er bei Besprechung der basischen Kupfersalze in Abbeggs Handbuch bemerkt: „Die Chemie der basischen Verbindungen bedarf einer durchgreifenden Bearbeitung an der Hand der Phasenregel. Wenigstens läßt sich nur auf diese Weise sicherer Aufschluß über die Existenz und Individualität basischer Salze gewinnen."— Die in dieser Hinsicht bestehende Lücke ist neuerdings — speziell von englischen Autoren — mehrfach auszufüllen versucht worden. Wenn die Resultate auch nicht widerspruchsfrei sind, so ist doch eine Vereinfachung im Sinne einer Verminderung der Zahl gebuchter Verbindungen dadurch zustande gekommen, die in Übereinstimmung steht

mit den analytischen Ergebnissen an natürlichen oder künstlichen kristallisierten Verbindungen.

Danach kann wohl — mit dem nötigen Vorbehalt — angenommen werden, daß auch bei Verbindungen mit anderen Anionen, als bisher untersucht worden, dort, wo unter gleichen Bedingungen kristalline Körper in verschiedener Beschaffenheit entstehen, diese den analytisch festgelegten entsprechen, d. h. ihre unter Umständen andersartige Ausbildung andere, vor allem kristallographische, aber auch sonstige morphologische Ursachen hat.

2. Eine andere viel weniger geklärte Frage ist die nach der Natur bzw. Konstitution der basischen Kupfersalze, sowie dem chemischen Mechanismus ihrer Bildung.

Die empirischen dualistischen Formeln lassen sich formell oft, aber durchaus nicht immer, in Valenzformeln mit kondensierten $Cu(OH)_2$-molekülen übertragen, oder besser als Komplexe mit Einlagerungen darstellen.

Eine Aufstellung unter diesem Gesichtspunkt hat Werner[1]) gegeben, indem er sie als „Hexolsalze" nach dem Schema

$$\left[Cu\begin{pmatrix}OH\\ \\OH\end{pmatrix}Cu\right]_3 x_2$$

formulierte. Werner führt für diesen Typus neun Verbindungen auf und weist darauf hin, daß alle auf ihre Kristallgestalt untersuchten basischen Kupfersalze rhombisch-bipyramidalen Habitus zeigen. Eigentliche Beweise für eine derartige Konstitution lassen sich auf chemischer Grundlage ebensowenig erbringen wie auf gewöhnlicher physikalisch-chemischer und sind nur von der röntgenographischen Untersuchung zu erwarten: Die verschiedenen basischen Salze lassen sich nicht durch einfachen Anionenaustausch bei doppelter Umsetzung ineinander überführen und auch nicht sonst durch chemischen Umbau aufklären, da sie als solche vollständig unlöslich sind. Sie gehören zu den Substanzen, die nur als feste Körper existieren, bei denen daher Erörterungen über das chemische Molekül zunächst zwecklos sind, wenn auch Koordinationsbetrachtungen gerade aus diesem Grunde noch am angemessensten sein mögen. Das würde bedeuten, daß die chemische Verbindung nur durch die Kristallisationskräfte zustande kommt, mit anderen Worten ihre Bildung eine topochemische Reaktion in dem Sinne ist, daß der chemische Vorgang im Kraftfeld kristallisierter Materie erfolgt.

[1]) Ber. **40**, 444 (1907).

Eine solche Auffassung öffnet auch für die chemische Betrachtung der Aggregationsformen einen Weg: Die „Restvalenzen" an den Kristallflächen können Angliederungen anderer Individuen vermitteln, entweder unmittelbar oder durch Zwischensubstanzen, die ihrerseits durch dieselben Restvalenzen festgehalten werden wie die zur Gittervergrößerung benutzten Bestandteile, weil sie gemeinsam Atome enthalten (z. B. Cu im Hydroxydgel und im Salzgitter), und die dann wieder durch Ionenadsorption Anlage und Orientierung des neuen Gitterverbandes veranlassen.

III. Allgemeine Darstellungsmethode der basischen Kupfersalze.

Wie erwähnt, muß zur Darstellung charakterisierbarer kristalliner Abscheidungsformen basischer Kupfersalze die meist angewandte Methode der Fällung normaler Salze mit zur vollständigen Umsetzung ungenügenden Alkalilaugen durch eine langsame arbeitende Reaktion zur Erzeugung der Verbindung ersetzt werden, und als sehr brauchbar erwies sich das schon lange bekannte Verfahren, mit Hilfe von Harnstoff die Hydrolyse der Salze bei erhöhter Temperatur durchzuführen.

Zur Gewinnung von vergleichbaren Produkten wurden Cu- und CON_2H_4-Lösungen verschiedener Normalität hergestellt und mit Mischungen beider in wechselndem Verhältnis Proben in Reagenzgläsern angesetzt. Eine größere Zahl solcher Proben wurde gleichzeitig auf 70° gehalten, gewöhnlich mehrere Stunden lang.

In die Reagenzgläser waren schmale, sorgfältig gereinigte Objektträger eingesetzt, auf denen die Ausscheidungen in einer für die mikroskopische Beobachtung bequemen Form aufgefangen werden konnten. Die sich langsam bildenden basischen Salze besitzen nämlich die Eigentümlichkeit, sich fest an den Glasflächen anzusetzen. Da sie von kaltem Wasser nicht oder nur sehr langsam angegriffen werden, ließen sich die in jedem Zeitpunkt entnehmbaren Präparate durch Abspülen reinigen, mikroskopisch untersuchen und aufbewahren.

Einzelne Salze bilden sich überhaupt nur auf den Gefäßwandungen, von denen sie sich bei stärkerer Entwicklung der Niederschläge leicht abstreifen lassen; andere scheiden sich teilweise auch in der Flüssigkeit ab und können als lockere Bodenkörper gesammelt oder in kleinen Proben herauspipettiert werden. — Zur Darstellung analysierbarer Präparate wurde das Verfahren mit entsprechend größeren Flüssigkeitsmengen durchgeführt.

Soweit Fällungsverfahren zur Anwendung kamen, wurden Cu-

Salzlösungen mit abgemessenen Mengen eingestellter NaOH-Lösungen versetzt, die Niederschläge abfiltriert und bis zum Verschwinden der Anionenreaktionen in der Flüssigkeit gewaschen.

IV. Die Produkte.

Im folgenden werden zunächst die erhaltenen Produkte nach ihrem makroskopischen und mikroskopischen Aussehen beschrieben und Angaben über ihre Zusammensetzung sowie ihre kristallographischen Eigenschaften nach eigenen Feststellungen und solchen, die mit hinreichender Sicherheit der Literatur zu entnehmen sind, gemacht Ebenso wird hier angeführt, was etwa an besonderen Erscheinungen bei ihrer Bildung beobachtet wurde. Die ältere beschreibende Literatur wird nur soweit herangezogen, als sie beachtenswerte Angaben für die Aufgabe, die individuellen Abscheidungsformen zu kennzeichnen und mit ihren Bildungsbedingungen in Zusammenhang zu bringen, enthält. Auf diesen Punkt wird in der Beschreibung der eigenen Beobachtungen der Nachdruck gelegt.

1. Sulfat.

Als Mineralien sind basische Kupfersulfate unter den Namen Langit und Brochantit beschrieben, doch standen leider keine Proben davon zur Verfügung. Bezüglich der künstlich dargestellten Verbindungen geht aus der Literatur deutlich hervor, daß sie je nach den Bildungsbedingungen ziemliche Verschiedenheit in der Färbung und Beschaffenheit zeigen, die im wesentlichen auf der Abstufung des Dispersitätsgrades von feinstpulverigen Produkten bis zu ausgebildeten Kristallen beruht. Allerdings schwanken auch die Angaben über die Zusammensetzung sowohl hinsichtlich der Menge $CuO : SO_3$ als auch des Wassergehaltes, doch führt schon die Mehrzahl der zahlreichen Analysen älterer Autoren auf das Verhältnis 4 : 1 für $CuO : SO_3$, neben 3—4 Mol. H_2O. Auch die genannten mineralischen Vorkommen haben diese Zusammensetzung mit $3H_2O$ (Brochantit) und $4H_2O$ (Langit).

Dafür, daß das beständigste — in diesem Sinne „normale" — basische Sulfat der Grundzusammensetzung $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$ entspricht und speziell in verdünnten Salzlösungen vor allem mit seiner Bildung zu rechnen ist, sprechen auch neuere Untersuchungen von Britton[1]), Fowles[2]), Williamson[3]) u. a., wenn danach auch die

[1]) Journ. Chem. Soc. **127**, 2796 (1926).
[2]) Journ. Chem. Soc. **127**, 1645 (1926).
[3]) Journ. of Physical Chem. **27**, 789 (1923).

Existenz von anderen Typen und verschiedenen Modifikationen gleich zusammengesetzter Verbindungen wahrscheinlich ist. Interessant sind in dieser Beziehung namentlich die Versuche von Fowles, der die Hydrolyse von Cu-Lösungen bei höherer Temperatur untersuchte und hierbei das Auftreten von $CuSO_4 \cdot 2Cu(OH)_2$ in einer beständigen Form (entsprechend dem Mineral Antlerit) feststellte.

Zur Darstellung des basischen Kupfersulfats wurde zuerst die gewöhnliche Methode der Fällung von Vitriollösung mit Natronlauge (beide n/10) benutzt, indem die Lauge in verschiedenem Verhältnis langsam unter ständigem Rühren in die Salzlösung eingetropft wurde. Auf ein Mol. $CuSO_4/2$ kamen a) 0,25, b) 0,5, c) 0,75, d) 1 Mol. NaOH. — Die Flüssigkeiten reagierten bei a, b, c noch sauer, bei d schwach basisch. Die Niederschläge wurden abfiltriert und gewaschen, bis das Wasser keine SO_4-Reaktion mehr gab. Das Verhältnis von Cu/SO_4 in den Niederschlägen wurde gefunden: a) 3,92, b) 3,78, c) 3,77. Die Analyse von d wurde unterlassen, weil das frisch gefällte Produkt sich rasch dunkel färbte und schon hierdurch sichtbar wurde, daß es $Cu(OH)_2$ als Beimengung enthielt.

Die weißlich-grünen Produkte waren amorph und gelatinös und setzten sich in der Flüssigkeit nur langsam ab. Nach dem Trocknen bildeten sie bläulich-grüne Pulver, doch wurde selbst mit starker mikroskopischer Vergrößerung keine einheitliche Form beobachtet. Deshalb wurde zu der oben beschriebenen Methode der langsamen Abscheidung mit Harnstoff gegriffen, die mit Proben unter Verwendung von n und n/10-Lösungen von $CuSO_4$ und Harnstoff in mannigfach variiertem Verhältnis zur Durchführung kam. Die Ausscheidung von basischem Sulfat ging hier ziemlich schnell vor sich, und die Ausbeute, die in 12 Stunden erhalten werden konnte, war verhältnismäßig groß, wenn mit n-Lösungen gearbeitet und ein Überschuß von Harnstoff angewendet wurde.

Zur quantitativen Bestimmung wurde eine größere Menge dargestellt und zwar aus n/2-Lösungen von $CuSO_4$ und Harnstoff im Verhältnis 1 : 2. Die Trocknung erfolgte im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz.

Es wurde gefunden: CuO 67,85, 67,90; SO_3 18,39, 18,42; H_2O (Differenz) 13,76, 13,68. Die Zusammensetzung entspricht demnach annähernd der Formel $4CuO \cdot SO_3 \cdot 4H_2O$ bzw. $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2 \cdot H_2O$: (Berechnet: CuO 67,66; SO_3 17,01; H_2O 15,31).

Der Körper, der aus $CuSO_4$ und Harnstoff erhalten wurde, unterschied sich von dem Fällungsprodukt mit NaOH schon äußerlich durch eine ausgesprochen grüne Färbung. Die mikroskopische Beobachtung ließ bei 800—900facher Vergrößerung als typische Form lang-

gestreckte beiderseits zugespitzte flache Spindeln erkennen (s. Taf. I Fig. 1 u. 2), die äußerst dünn sein können. Besonders gut ausgebildete Formen zeigte dasjenige Produkt, das auf den mikroskopischen Objektträgern oder auf Glasunterlagen abgeschieden wurde, während das frei abgeschiedene Salz häufig an den Enden zerfaserte Spindeln bis büschelartige Störungsformen enthielt. Auch auf den Objektträgern kamen diese vor, und zwar dann meist neben undefinierbaren Gelkörnchen ($Cu(OH)_2$?). Vielfach wurden auch zwillingsartige Verwachsungen von zwei oder mehr sich durchkreuzenden Spindeln beobachtet.

Eine kristallographische Untersuchung konnte leider nicht durchgeführt werden, da die spindelförmigen Kristalle sehr klein und dünn sind. Trotz sehr starker Vergrößerung war die optische Orientierung nicht bestimmbar.

In der Literatur finden sich (vgl. Groth, Chemische Kristallographie) kristallographische Angaben speziell über zwei natürlich vorkommende basische Cu-Sulfate, die ich hierher setze, weil sie vielleicht die Beurteilung der typischen Form erleichtern. Diese beiden Mineralien unterscheiden sich nur durch den Gehalt von 1 Mol. Wasser. Brochantit (mit 3 Mol. Wasser) kristallisiert nach den Untersuchungen von Kokscharow rhombisch ($a : b : c = 0{,}7739 : 1 : 0{,}4871$. Kurz prismatische Kombination von a{100}, b{010}, c{001}, m{110}, n{120}, r{101}, x{201}, k{012}, vertikal gestreift. $(110) : (1\bar{1}0) = 75^\circ 28'$, $(101) : (\bar{1}01) = 64^\circ 22'$, $(012) : (0\bar{1}2) = 27^\circ 22\frac{1}{2}'$.) Vollkommen spaltbar nach b. Härte 3,5 bis 4,0. Dichte 3,78 bis 3,9. Smaragd- bis schwärzlich-grün. Strich hellgrün.

Langit (mit 4 Mol. Wasser) kristallisiert nach Maskelyne ebenfalls rhombisch. ($a : b : c = 0{,}5347 : 1 : 0{,}6346$. Langgestreckt tafelförmige Kombination von c{001}, b{010}, m{110}, k{021} $(110) : (1\bar{1}0) = 56^\circ 16'$, $(001) : (021) = 51^\circ 46'$). Meist Zwillinge und Drillinge. Spaltbar nach c und b. Härte 2,5. Dichte 3,48 bis 3,50. Blau bis grünlich-blau, glasglänzend. Doppelbrechung negativ.

Die von uns erhaltenen Spindeln löschen beim Drehen zwischen gekreuzten Nicols viermal in der Längsrichtung aus, wenn auch anscheinend nicht immer ganz einheitlich. Man gewinnt den Eindruck, daß sie selbst schon Aggregate aus feinsten Nadeln in gleicher Orientierung sein könnten; aus Blättchen geschichtet sind sie auf jeden Fall.

Die Spindel scheint unter den gewählten Bildungsbedingungen, d. h. bei langsamer Hydrolyse von normalem Salz in Gegenwart von Harnstoff, die typische Abscheidungsform des basischen Sulfats zu sein. Die Größe der Gebilde kann in verhältnismäßig beträchtlichem Maße mit der Konzentration der Lösung variieren, ohne daß sich der Typus ändert. Die größten Formen entstehen in den konzentrierteren Lösungen. Ein Überschuß von Harnstoff begünstigt das Auftreten von Zwillingsverwachsungen und Störungsformen, offenbar infolge des Auftretens von Hydroxydgel, das durch weitergehende Hydrolyse

bzw. nicht vollständigen Verbrauch des zuerst entstehenden Hydroxyds zur Bildung des basischen Salzes gebildet wird.

2. Nitrat.

Das basische Nitrat wurde ebenso wie das Sulfat vielfach und auf ähnliche Weise dargestellt und zeigt nach den Beschreibungen recht verschiedenes Aussehen bei verschiedenen Bildungsbedingungen. Man erhält es leicht in gut ausgebildeten, verglichen mit den anderen basischen Salzen verhältnismäßig großen Kristallen; als grünliches Pulver entsteht es durch Fällung mit Laugen. Für die Darstellung der kristallinen Substanz sind zahlreiche rezeptmäßige Vorschriften gegeben worden, die im Grunde auf die Benutzung langsamer Bildungsvorgänge hinauslaufen.

Die Analysen führen mit guter Übereinstimmung auf die Zusammensetzung $4CuO \cdot N_2O_5 \cdot 3H_2O$, bzw. $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.

Wie für das Sulfat wurden zunächst einige Fällungsversuche angestellt. bei denen n/10 $Cu(NO_3)_2$-Lösung mit n/10 NaOH versetzt wurde.

In den grünlich-grauen, möglichst gut ausgewaschenen Niederschlägen wurde das Verhältnis $Cu : NO_3$ bestimmt, indem nach der Auflösung in H_2SO_4 Cu elektrolytisch, NO_3 nach der Methode von Busch als Nitronnitrat abgeschieden wurde.

Es ergaben sich folgende Resultate:

	Mole NaOH auf 1 Mol $\frac{Cu(NO_3)_2}{2}$	$CuO : N_2O_5$ im Niederschlag
a	0,25	4,876
b	0,5	4,882
c	0.75	4,942
d	0,9	6,808

Die Niederschläge sind danach von vornherein, d. h. auch bei noch beträchtlichem Überschuß an Cu-Salzlösung, basischer als der Formel $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ entspricht.

Um zu einem gut kristallisierten basischen Cuprinitrat zu gelangen, wurde wiederum die Methode der langsamen hydrolisierenden Wirkung des Harnstoffs auf eine Cu-Nitratlösung benutzt. Die Proben wurden in der beschriebenen Weise mit n/2-Lösungen von Cuprinitrat und Harnstoff, die als geeignet befunden worden war, in wechselndem Verhältnis angesetzt.

Kristalle schieden sich sowohl am Objektträger als auch am Boden des Reagenzrohres ab, doch hatten beide die gleichen Formen.

Deutlich trat hervor, daß bei einem Überschuß von Cu-Lösung gegenüber der Harnstofflösung die Ausbeute an dem kristallisierten basischen Salz größer war als bei umgekehrtem Verhältnis. Deshalb wurden zur quantitativen Bestimmung zwei größere Präparate dargestellt, indem der eine Ansatz mehr Cuprinitrat, der andere mehr Harnstoff enthielt.

Das Salz wurde abfiltriert, mit Wasser und dann mit Alkohol gut ausgewaschen, bei 110° getrocknet und auf Gewichtskonstanz geprüft.

Probe (a): ($Cu/CON_2H_4 = 2:1$)
Gefunden: CuO 66,24 Proz., N_2O_5 22,25 Proz., H_2O 11,51 Proz. (Differenz).

Probe (b): ($Cu/CON_2H_4 = 1:4$)
Gefunden: CuO 66,54 Proz., N_2O_5 22,21 Proz., H_2O 11,25 Proz. (Differenz).
Berechnet für $Cu(NO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$:
CuO 66,26 Proz., N_2O_5 22,49 Proz., H_2O 11,25 Proz.

In beiden Fällen wird also dieselbe Verbindung $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ erhalten.

Das Salz zeigt, mit bloßem Auge betrachtet, grüne glimmerartige Blättchen. Schon bei schwacher mikroskopischer Vergrößerung kann man erkennen, daß die smaragdgrünen Blättchen von gut ausgebildeten, durchsichtigen Tafeln gebildet werden.

Bei den Proben in Reagenzröhren wurde festgestellt, daß die Kristalle je nach den Bildungsbedingungen in zwei verschiedenen Ausbildungsformen auftreten. Die erste Form — viereckige, rechtwinklige Tafeln — wurde stets beobachtet, wenn die Cu-Nitratmenge gegenüber der Harnstoffmenge im Überschuß war; die zweite — sechseckige Tafeln — trat auf, wenn die Harnstoffmenge gegenüber der Cu-Nitratmenge den Überschuß bildete.

In den Mikrophotogrammen ist die für den einen und anderen Fall charakteristische Ausbildungsart deutlich zu sehen (Taf. I, Fig. 3—6).

Ebenso tritt dort hervor, daß mit wachsendem Harnstoffüberschuß, also bei forcierter Hydrolyse, eine unverkennbare Neigung zur Bildung größerer Aggregate mit zentraler Anordnung der sechseckigen Tafeln besteht.

Zugleich ist zu beobachten, daß bei zunehmendem Harnstoffgehalt der Reaktionsflüssigkeit die sechseckigen Tafeln eine Streifung in der Längsrichtung und Unterteilungen bzw. Deformationen aufweisen, die sie selbst als Aggregationen kleinerer Individuen kennzeichnen, während sich die dünnen viereckigen Täfelchen übereinanderschieben und

dabei eine Orientierung einhalten, die anzudeuten scheint, daß die sechseckigen Gebilde aus ihnen hervorgehen.

Die Ergebnisse kristallographischer Untersuchungen lassen eine solche Auffassung als möglich hinstellen.

a) Kristallographische Angaben in der Literatur (vgl. Groth, Chemische Kristallographie):

In der Natur kommt das basische Cuprinitrat als Mineral Gerhardtit vor. Nach Wells und Penfield sowie Bourgeois kristallisiert dieser rhombisch bipyramidal (a:b:c = 0,9218:1:1,1562. Formen nach Penfield: c{001}, m{110}, p{551}, y{221}, o{111}, t{778}, u{334}, v{7, 7, 10}, w{223}, x{13, 13, 20}, i{112} und s{201}). Bourgeois erhielt das Salz durch Erhitzen einer Lösung äquivalenter Mengen Cu-Nitrat und Harnstoff im Rohre auf 130° in sehr dünnen blaugrünen rektangulären Täfelchen nach c{001}, deren Umriß den Kanten mit a{100}, b{010} und m{110} entsprach, ferner auch durch Erhitzen einer Lösung von Cu-Nitrat mit metallischem Cu auf 150° und noch einfacher durch langsame Zersetzung einer erwärmten Lösung des neutralen Nitrats. Auch Michel erhielt das Salz aus dem neutralen durch längere Berührung mit Kalzitstücken. Folgende Tabelle gibt die Messungen nach Penfield und Bourgeois wieder:

	Penfield	Bourgeois
m : m = (110) : (110) = 85° 21′	—	85° 30′
s : c = (201) : (001) = —	68° 16′	—
o : s = (111) : (201) = —	39° 3½′	—
o : c = (111) : (001) = 59° 37′	59° 40′	—
y : c = (221) : (001) = 73° 40′	73° 53′	—

Spaltbarkeit nach c{001} höchst vollkommen, nach a{100} ziemlich vollkommen. Doppelbrechung negativ, stark. — Dichte 3,426.

Außer in der rhombischen existiert das basische Cuprinitrat nach Wells und Penfield noch in einer monoklin prismatischen Form (a:b:c = 0,9190:1:1,1402. $\beta = 94° 33'$). Dieses Salz wurde von Wells dargestellt durch Erhitzen einer Lösung des normalen Nitrates mit metallischem Cu im geschlossenen Rohre auf etwa 150°. Es kristallisiert in großen dunkelgrünen rektangulären Tafeln nach c{001}, in Kombination mit a{100}, r{101}, q{011} und meist untergeordnet m{110}, zuweilen Zwillingen nach c{001}. Bis 5 cm lange Kristalle erhielt Rousseau durch Erhitzen von $Cu(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ mit Marmorstücken im geschlossenen Rohr auf 220—225° während 24—48 Stunden. Nach Penfield und auch Rousseau:

m : m = (110) : (110) = 84° 59′	85° 12′	appr.
a : c = (100) : (001) = —	85° 27′	
r : c = (101) : (001) = —	48° 25½′	
q : q = (011) : (011) = —	97° 19′	
m : c = (110) : (001) = 86° 39′	86° 33′	

Spaltbarkeit nach c{001} vollkommen, nach a{100} deutlich, Doppelbrechung negativ, Achsenebene b{010}, Mittellinie im stumpfen Winkel, durch c{001} nur ein Achsenbild sichtbar unter 40° zur Normalen geneigt. — Dichte 3,378.

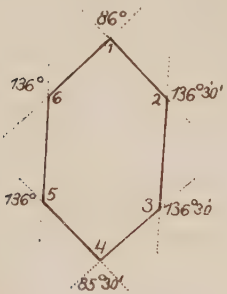
b) Herr Professor Steinmetz in München hatte die Güte, meine Präparate zu untersuchen. Er schreibt folgendes: „Das basische Cu-Nitrat besteht aus dünnen Blättchen von vier- oder sechs-

seitigem Umriß, deutbar als die Kombination einer vorwiegend ausgebildeten Pinakoidfläche, begrenzt von sehr kurz entwickelten Prismenflächen und einem 2. Pinakoid; ob das rhombische System vorliegt oder nur monokline Symmetrie, die aber nicht sehr weit von rhombischer entfernt sein kann, läßt sich nicht mit absoluter Sicherheit angeben. Der ebene Winkel der Begrenzungskanten beträgt 85—86°, die Auslöschungsrichtungen sind die Diagonalen der Blättchen. Die durch den ebenen Winkel von 85° gehende Diagonale ist die Schwingungsrichtung der kleineren, die durch den 95°-Winkel gehende die der größeren Lichtgeschwindigkeit. Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zur kleineren Lichtgeschwindigkeit, wahrscheinlich auch senkrecht zur Ebene der Blättchen (rhombische Symmetrie), so daß eine optisch Halbierende die Normale zur Blättchenebene ist. Ob das die stumpfe oder die spitze Bisektrix ist, wage ich nicht zu entscheiden, da der scheinbare Winkel der optischen Achsen nahe an 90° sein dürfte, und bei der geringen Blättchendicke ein diagnostisch gut zu verwertendes Interferenzringsystem nicht zustande kommt."

c) Meine eigenen Beobachtungen, bei denen ich mich der Unterstützung von Herrn Professor Hugi und Herrn Dr. Huttenlocher zu erfreuen hatte, haben folgendes ergeben:

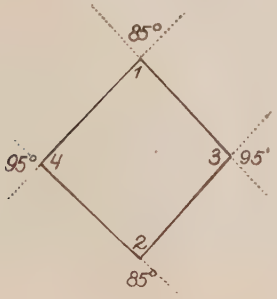
1. Ausbildung der Formen: Winkelmessungen:

1. Form: Rhombisch.



Winkel:	1.	85° 30′	4.	86° —
		86° —		86° 30′
		85° 30′		86° —
	2.	136° 30′	5.	137° —
		136° —		136° 30′
		135° 30′		136° 30′
	3.	135° —	6.	136° 30′
		135° 30′		136° —
		136° 30′		136° 30′

2. Form: Rhombisch.



Winkel bei Kristall (1)

1.	86°	3.	95° 30′
2.	85°	4.	96°

Winkel bei Kristall (2)

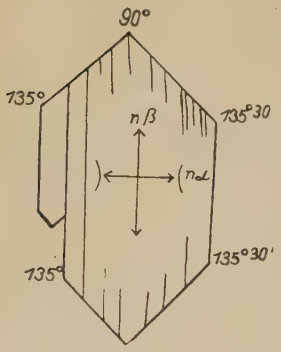
1.	84°	3.	95°
2.	85°	4.	95° 30′

Mittlere Werte für Winkel:

1. 85° 2. 85° 3. 95° 4. 95°

2. Optische Bestimmungen:

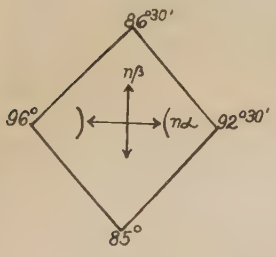
1. Form:



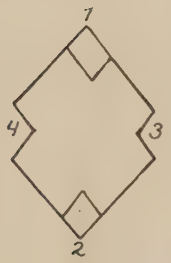
Gerade Auslöschung
Optisch positiv
Starke Dispersion der optischen Achsen,
$\varrho \leq \nu$ Rhombische Dispersion
Interferenzfarben anomal blaugrau
Doppelbrechung schwach
Brechungsindex ca. 1,72
Farbe: (hell) blaugrün. Nicht pleochroitisch
n β mehr gelblich
n α mehr bläulich

Optische Bestimmungen:

2. Form:



Optisch positiv
(Symmetrische) Auslöschung
Starke Dispersion der optischen Achsen
$\varrho \leq \nu$ Rhombische Dispersion
Interferenzfarben anomal blaugrau
Doppelbrechung schwach
Färbe hellgrün n β mehr gelblich hellblaugrün
n α mehr bläulich hellblaugrün
Pleochroismus wegen der Dicke der Kristalle nicht beobachtbar.



Betrachtet man die beobachteten Formen des basischen Nitrats in Zusammenhang mit den bei meinen Versuchen eingehaltenen Bildungsbedingungen, so ergibt sich eine zunehmende Komplikation der Gestaltung mit steigender Basizität der Reaktionsflüssigkeit (hervorgerufen durch wachsenden Gehalt an Harnstoff) in der Aufstufung, daß zunächst dünne viereckige (rhombische?) Tafeln, hernach die sechseckigen gröberen Tafeln mit (zwillingsmäßigen?) Verwachsungen, schließlich rosettenartige Aggregationen solcher Individuen auftreten.

Die Basizitätsänderungen, die diese Effekte hervorbringen, sind bei dem kleinen p_H einer Harnstofflösung unter allen Umständen gering.

Worauf die Wirkung zurückgeht, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen. Mit wachsendem Harnstoffgehalt nimmt die Geschwindigkeit der Bildung zu, zugleich aber vermutlich auch die Menge des primär gebildeten Hydrolysationsproduktes, des kolloid auftretenden $Cu(OH)_2$, das sehr wahrscheinlich erst sekundär mit dem normalen Salz zur Bildung des basischen Salzes in Reaktion tritt[1]) und durch seine Absorbierbarkeit die Kristallbildung und -angliederung beeinflussen wird.

Daneben kann auch die bekannte Beeinflussung des Kristallhabitus, die gerade Harnstoff als Lösungsgenosse selbst auf NaCl auszuüben vermag, in Betracht gezogen werden, doch kommt dem wohl geringere Bedeutung zu, da — wie inzwischen bei anderen Bildungsweisen festgestellt wurde — auch ohne seine Gegenwart analoge Effekte auftreten.

Es wird danach die Hauptursache jedenfalls in den Nebenvorgängen der Reaktion, die in der Natur der eigentlichen Reaktionskomponenten begründet und von ihnen nicht zu trennen sind, zu suchen sein.

3. Chlorid.

Basisches Cuprichlorid kommt in der Natur als Atakamit vor und ist auf verschiedene Weise auch künstlich in Kristallen erhalten worden.

Die Analysen führen übereinstimmend auf die Zusammensetzung $CuCl_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$ bezw. $CuCl_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, doch wird ein weiterer Wassergehalt schwankend angegeben (1 bis 3 Moleküle). Letzteres gilt namentlich auch für die durch Fällung dargestellten amorphen und feinpulverigen Produkte.

Zum Studium der Abscheidungsformen nach der Harnstoffmethode wurden Proben a) in n/10-Lösungen, b) in n/2-Lösungen bei mannigfaltiger Variation des Verhältnisses Salz/Harnstoff angesetzt.

Bei allen Proben wurde das Salz in der gleichen Ausbildungsform erhalten.

Zur Gewinnung eines Präparates für die Analyse wurden n-Lösungen von $CuCl_2$ und Harnstoff im Verhältnis 1:2 zwei Tage auf dem Wasserbade erhitzt.

Das nach dieser Zeit abgeschiedene Salz wurde gut ausgewaschen und im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es hatte dieselbe Beschaffenheit wie die Ausscheidungen bei den angeführten kleinen Proben.

[1]) Vgl. hierzu auch die ebenso zu deutenden Ergebnisse der Fällungsversuche mit NaOH.

Gefunden: CuO 55,17 Proz., $CuCl_2$ 31,47 Proz., H_2O 13,36 Proz. (Differenz).
Berechnet für die Formel $CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$: CuO 55,87 Proz., $CuCl_2$ 31,01 Proz., H_2O 12,65 Proz.

Danach liegt auch hier die normale als Atakamit vorkommende Verbindung vor.

Das in größerer Menge erzeugte Produkt hat blaßgrüne Farbe. Mit bloßem Auge erscheint es pulverig; erst bei stärkerer Vergrößerung erkennt man, daß es aus gut ausgebildeten Kristallen bezw. Aggregaten besteht.

Bei den kleinen Ansätzen haftet das Salz ziemlich fest auf der Glasunterlage, und die Individuen treten gut isoliert auf, doch waren sie zu klein für eine kristallographische Untersuchung. Soweit die Individuen Einzelkristalle sind, erscheinen sie pseudokubisch; meist bilden sie körnige Aggregate mit vielfach komplizierter Zwillingsverwachsung (Taf. II, Fig. 7 u. 8).

Die kristallographischen Angaben über den Atakamit sagen aus, daß er in einer rhombischen und einer pseudotrigonalen Modifikation vorkommt.

Kristallographische Angaben in der Literatur.

I. Rhombische Modifikation (nat. Atakamit).

Spezifisches Gewicht 3,75—3,77 (H. Smith). Rhombisch bipyramidal. $(a : b : c = 0{,}6613 : 1 : 0{,}7529)$.

Die Substanz ist nach verschiedenen Methoden dargestellt worden, meßbare Kristalle, nämlich Prismen $\{120\}$, hat jedoch nur Friedel erhalten durch Erhitzen von Cu_2O mit einer $FeCl_3$-Lösung im geschlossenen Rohre auf 250°. Die natürlichen Kristalle zeigen unter den Prismenflächen entweder $\{110\}$ oder $\{120\}$ vorherrschend, als Endflächen $\{011\}$, $\{001\}$, $\{111\}$. — $(120) : (120) = 74° 11'$ berechnet und 74° 26′ beobachtet von Friedel. Ebenso nach Friedel ist die Spaltbarkeit nach $\{010\}$ vollkommen. Doppelbrechung negativ.

II. Pseudotrigonale Modifikation.

Spezifisches Gewicht 3,74.

Die natürlichen Kristalle sind scheinbare Rhomboeder $\{001\}$ von etwa 83°, kombiniert mit $\{111\}$, $\{110\}$, $\{101\}$, $\{113\}$, $\{\bar{1}11\}$ und anderen Formen. Häufig Zwillinge nach $\{100\}$. Spaltbarkeit nach $\{100\}$ vollkommen. Doppelbrechung sehr schwach. Mittlerer Brechungsindex 1,846 für Grün. Die scheinbar einfachen Kristalle zeigen eine komplizierte Zwillingsstruktur von optisch zweiachsigen Partikeln.

Die von mir dargestellten Kristalle konnten nicht mit Sicherheit als die eine oder andere der beschriebenen Formen identifiziert werden; wahrscheinlich entsprechen sie II.

4. Bromid.

Das basische Cupribromid hat nach zuverlässigen Analysen die Zusammensetzung $CuBr_2 \cdot 3CuO \cdot 3H_2O$. Anders als für das basische Chlorid werden in der Literatur keine Verbindungen mit verschiedenem Wassergehalt aufgeführt, obwohl es auf verschiedene Art und in entsprechend verschiedener Form dargestellt worden ist. Es hängt dies wohl damit zusammen, daß es besonders leicht in Kristallen erhalten wird.

Brun [Compt. rend. **109**, 67 (1889); Bull. Soc. Chim. (3) **2**, 211 (1889)] stellte es dar, indem er eine heiße, mit $CuBr_2$ gesättigte Lösung von KBr an der Luft stehen ließ. Zu dem gleichen Produkt gelangte er auch durch Fällen einer ammoniakalischen $CuSO_4$-Lösung bei 100° mit einem großen Überschuß von konzentrierter KBr-Lösung.

Th. W. Richards [Proc. Am. Acad. **25**, 215 (1890); Chem. N. **63**, 75 (1891)] erhielt es, indem er $CuBr_2$ mit Wasser behandelte oder CuBr unter Wasser im Dunkeln aufbewahrte, Dupont und Jansen [Bull. Soc. Chim. (3) **9**, 193 (1893)], indem sie neutrale verdünnte $CuBr_2$-Lösung auf 225° im geschlossenen Rohre oder eine $CuBr_2$-Lösung mit CuO auf 200° erhitzten und das Gemisch durch Zerreiben von unverbundenem CuO trennten.

Sabatier [Compt. rend. **125**, 103 (1897)] behandelte mehrere Tage lang braunes wasserhaltiges Kupferoxyd mit einer $CuBr_2$-Lösung; aus CuO entsteht es sehr langsam in der Kälte, schnell beim Erhitzen.

Mailhe [Ann. Chim. Phys. (7) **27**, 395 (1897)] verfährt wie bei der Darstellung von anderen basischen Cu-Salzen, so, daß er $Ni(OH)_2$, NiO oder $NiCO_3$ auf $CuBr_2$-Lösung einwirken läßt.

Die Beschaffenheit wird sehr verschieden angegeben.

Das von Sabatier sowie von Mailhe dargestellte Produkt besteht aus dunkelgrünen, hexagonalen Tafeln, während Th. W. Richards das seine als rhomboedrisch begrenzte Flächen beschreibt. Smaragdgrüne trimetrische, an beiden Enden zugespitzte Prismen bildet das Salz, welches Dupont und Jansen darstellten. Nach der oben angeführten zweiten Methode von Richards erhält man es als dunkelgrüne kleine quadratische Kristalle. Bei schneller Einwirkung von Wasser auf festes $CuBr_2$ entstehen sehr dünne Blättchen, die oft radial zu Gruppen vereinigt und bei allmählicher Kristallisation aus starken Lösungen in fast allen Achsenrichtungen entwickelt sind.

Um die Formbildung zu studieren, wurden wiederum kleine Proben in Reagenzröhren mit n-Lösungen von $CuBr_2$ und Harnstoff in wechselndem Verhältnis angesetzt.

Bei allen bildete das Salz die gleichen Kristalle, ebenso zeigen die an Glasunterlagen abgeschiedenen Kristalle die gleiche Form wie das Produkt, das am Boden des Reagenzrohres sich gebildet hat.

Zur Analyse wurde eine größere Menge dargestellt, und zwar mit einem Teil $CuBr_2$-Lösung und zwei Teilen Harnstofflösung.

Aus zwei Bestimmungen ergab sich die Zusammensetzung $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$ auch für die hier betrachtete Verbindung.

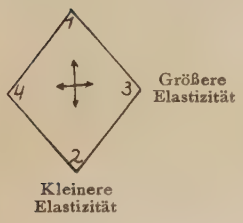
Gefunden: CuO 46,47 Proz., $CuBr_2$ 42,77 Proz., H_2O 10,76 Proz. (Differenz).
Berechnet für $CuBr_2 \cdot 3Cu(OH)_2$: CuO 45,89, Proz., $CuBr_2$ 42,93 Proz., H_2O 10,66 Proz.

Die Verbindung, welche aus $CuBr_2$-Lösung mit Harnstoff dargestellt wird, bildet schöne dunkelgrüne Kristalle, welche ziemlich beständig und in Wasser unlöslich sind. Es hat, mehr noch wie die anderen basischen Cu-Salze, die Eigenschaft, während der Bildung sich fest an Glasunterlagen anzusetzen (Taf. III, Fig. 16 u. 17).

Hauptsächlich treten vierseitige Blättchen auf. Etwas dickere Tafeln zeigen oft Abschrägungen an den Ecken, die ihnen teilweise einen sechsseitigen Umriß geben.

Kristallographische und optische Untersuchung:

Winkelmessung:



Winkel 1.	84°	3. 94°	30′
	84°	95°	
2.	85°	4. 96°	30′
	85°	95°	30′

Rhombisch
Symmetrische Auslöschung
Stärker doppelbrechend

Eine weitere Bestimmung der optischen Orientierung konnte nicht durchgeführt werden, da die Kristalle keine bestimmbaren Achsenbilder lieferten.

5. Chlorat.

Nach der Literatur existiert nur ein basisches Cuprichlorat von der Zusammensetzung: $4CuO \cdot Cl_2O_5 \cdot 3H_2O$ bezw. $Cu(ClO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, zu dem man nach verschiedenen Methoden gelangen kann.

Gut ausgebildete Kristalle erhielt Bourgeois [Bull. Soc. Chim. (3) **10**, 950 (1898)] durch Erhitzen einer $Cu(ClO_3)_2$-Lösung mit Marmorstücken im geschlossenen Rohr auf 130°. Anstatt Marmorstücken kann auch Harnstoff verwendet werden. Die von Bourgeois erhaltenen Kristalle waren klein, aber doch für die mikroskopische Untersuchung brauchbar. Er analysierte das dargestellte Produkt mit folgendem Ergebnis:

	Berechnet für $4CuO \cdot Cl_2O_5 \cdot 3H_2O$	Gefunden	
CuO	60,8	60,2	60,0
Cl_2O_5	28,8	—	28,4

Nach Sabatier [Compt. rend. **125**, 104 (1897)] geht das braune, wasserhaltige CuO in $Cu(ClO_3)_2$-Lösung langsam in kleine Kristalle der basischen Verbindung über.

Nach Bourgeois bildet das von ihm dargestellte Salz kleine grüne Tafeln mit nicht regelmäßigem hexagonalen Umriß, der auch von einem orthorhombischen Prisma herrühren könnte, mit der Basis p vorherrschend

und den Seitenflächen der Zonen p h′ und p m. Die Doppelbrechung ist stark; parallel polarisiertes Licht löscht nach den großen Seiten h′ aus, und der Winkel mm ist ungefähr 94° 30′. Der Winkel mm des natürlichen Gerhardtits beträgt ebenfalls ungefähr 94° 50′, deshalb scheint zwischen dem von Bourgeois dargestellten basischen Cuprichlorat und dem Mineral Gerhardtit Isomorphismus zu bestehen. Das von Sabatier [Compt. rend. **125**, 104 (1897)] erhaltene basische Salz bildet auch rhombische Tafeln mit einem Winkel nahe 90°.

Nach der Harnstoffmethode wurde das basische Chlorat je nach den Bedingungen in verschiedenen Ausbildungsformen erhalten.

Für die Verfolgung der Abscheidungsart wurden mit n-Lösungen von $Cu(ClO_3)_2$ und Harnstoff Proben im Verhältnis 1 : 1, 2 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 3 : 1 angesetzt.

Bei allen fünf Proben zeigte das abgeschiedene Produkt verschiedene Formen, sowohl auf der Glasunterlage wie in dem aus der Flüssigkeit abgesessenen Bodenkörper. Neben kugelförmigen „Somatoiden“[1]) treten sehr schön ausgebildete Kristalle, außerdem längliche Tafeln und Zerfaserungsformen auf, ähnlich wie bei dem Sulfat; es konnte keine Regelmäßigkeit für die Bildung der einen oder anderen Form beobachtet werden (Taf. III, Fig. 18, Taf. IV, Fig. 19).

Für die weitere Untersuchung wurde das Salz aus einem Teil $Cu(ClO_3)_2$ und zwei Teilen Harnstoff in größerer Menge dargestellt. Die Darstellung erfolgte in einem großen Becherglas bei Wasserbadtemperatur. Es wurden zu 1000 ccm n-Lösung von Harnstoff 500 ccm n-Lösung $Cu(ClO_3)_2$ zugefügt und mehrere Stunden erhitzt. Anfangs schied sich das basische Salz schnell ab, war aber stark durch hellbraunes Oxyd, verunreinigt. Die erste Kristallisation wurde abfiltriert und das Filtrat nochmals auf das Wasserbad zur zweiten Kristallisation gebracht. Es bildete sich dann von neuem basisches Salz, welches abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Mit dem Filtrat der zweiten und folgenden Kristallisationen wurde ebenso verfahren, bis sechs verschiedene Abscheidungen gewonnen waren.

Zusammenstellung der einzelnen Abscheidungen.

1. Abscheidung: Stark durch hellbraunes Oxyd verunreinigtes Produkt, nicht weiter verwendet.
2. Abscheidung: Kugelförmige Somatoide neben hauptsächlich gut ausgebildeten Kristallen. Das Produkt wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und zur weiteren Bestimmung im Exsikkator getrocknet.
3. Abscheidung: Gute Kristalle neben wenigen Somatoiden. Die Kristalle sind ungefähr gleich groß wie bei der vorigen Abscheidung.

[1]) Bezüglich des Begriffs „Somatoid“ vgl. Kohlschütter, Egg, Bobtelsky, Helv. Chim. Acta **8**, 457 (1921).

4.—6. Abscheidung: Die Kristalle werden kleiner, immer stärkeres Auftreten der Somatoidformen.

Von diesen 6 verschiedenen Abscheidungen wurden die 2. und 3. getrennt, die 4. bis 6. Abscheidung zusammen auf den CuO-Gehalt untersucht.

Cu-Bestimmungen der einzelnen Abscheidungen.

2. Abscheidung: CuO 64,92 Proz.
Theoret. CuO für $Cu(ClO_3)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2 = 60{,}8$ Proz.
3. Abscheidung: CuO 66,53—66,49 Proz.
4.—6. Abscheidung: CuO 69,37—69,52 Proz.

Wenn man die einzelnen Abscheidungen betrachtet, so sieht man deutlich, daß, je weiter man aus der ursprünglich Cu-Chlorat und Harnstoff im Verhältnis 1 : 2 enthaltenden Lösung immer wieder neue Abscheidung von basischem Salz bewirkt, die Kristallbildung des basischen Produktes abnimmt. Die einzelnen Kristalle werden immer kleiner, und das Auftreten der kugelförmigen dicht zusammengedrängten Somatoide wird immer häufiger. Der CuO-Gehalt nimmt stetig zu mit dem Auftreten der Somatoide. Es ist danach sehr wahrscheinlich, daß die Somatoide einem Gehalt an $Cu(OH)_2$ ihre Bildung verdanken. Es konnte kein einheitliches Produkt, bestehend aus nur gut ausgebildeten Kristallen, erhalten werden.

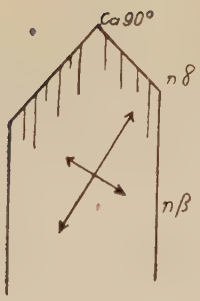
Infolgedessen wurde versucht, durch Umkehrung des Verhältnisses zu definierten Produkten zu kommen. Das anfangs abgeschiedene Salz war wieder stark verunreinigt durch braunes Cu-Oxyd, deshalb wurde das Ganze abfiltriert und das Filtrat nochmals auf dem Wasserbade zur weiteren Abscheidung von basischem Salz gebracht. Auch hier war die Abscheidungsform nicht einheitlich: neben größeren langgestreckten prismatischen Kristallen traten kleinere körnige, aber regelmäßig gestaltete Aggregate auf.

Zur Analyse wurde Cu elektrolytisch gefällt, Cl_2O_5 als AgCl bestimmt. Hierzu wurde das Salz in möglichst wenig verdünnter HNO_3 gelöst und die Lösung mit 40—50 ccm Ferrosulfat (100 g krist. Ferrosulfat auf 1 Liter Wasser) in der Hitze reduziert; dann erfolgte die Fällung durch $AgNO_3$.

Gefunden: CuO 66,53—66,54 Proz.
Cl_2O_5 14,8—14,79—15,4 Proz.

Die Zusammensetzung weicht auch hier stark von der theoretischen eines Salzes $Cu(ClO_3)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$ ab und würde etwa einer Verbindung $8\,CuO \cdot Cl_2O_5 \cdot H_2O$ entsprechen.

Die kristallographische Untersuchung konnte nur teilweise ausgeführt werden, da die Kristalle meist unvollständig ausgebildet sind. Auch für das optische Verhalten können nur unvollkommene Angaben



gemacht werden. Der Kristall ist optisch zweiachsig, sehr wahrscheinlich monoklin-prismatisch.

Auslöschungsschiefe:

32° 30′	31°—32
31°	
31°	

6. Bromat.

Das basische Cupribromat ist bis jetzt wenig untersucht worden. In der Literatur werden zwei Arten beschrieben, die eine als wasserfreie, die andere als wasserhaltige Verbindung. Das wasserfreie basische Salz wurde von Bourgeois [Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 953 (1898)] durch langsame Zersetzung des normalen Salzes bei allmählichem Erhitzen dargestellt. Es bildet ein grünlich-blaues, sehr feines Pulver. Die wasserhaltige Verbindung mit der Zusammensetzung $6\,CuO$, Br_2O_5, $10\,H_2O$ wurde von Rammelsberg [Pogg. **55**, 78 (1842)] dargestellt und näher beschrieben. Er erhielt sie durch Fällen einer Lösung des normalen Salzes $Cu(Br_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ durch unzureichende Mengen von wässerigem NH_3 als einen hellblauen Niederschlag, der getrocknet ein blaugrünes, undeutlich kristallines Produkt bildete und bei 200° unter Wasserverlust graugrün wurde; nach seiner Berechnung ergeben sich folgende Prozentgehalte an CuO, Br_2O_5 und H_2O:

$6\,CuO$ 53,01, Br_2O_5 26,39, $10\,H_2O$ 20,60.

Um zu ihm zu gelangen, wurde zuerst das normale Salz aus $Ba(BrO_3)_2$ und $CuSO_4$ durch doppelte Umsetzung dargestellt.

Unter beständigem Umrühren und Erwärmen wurde zu 1000 ccm $^1/_5$ n-Lösung von $CuSO_4$ die äquivalente Menge Ba-Bromat zugefügt. Das Filtrat von $BaSO_4$, welches nur Cu-Bromat gelöst enthielt und frei war von SO_4-Ionen, wurde auf dem Wasserbade auf die Hälfte eingedampft.

Zu dieser Lösung wurden 200 ccm n-Harnstofflösung gegeben und das Ganze auf das Wasserbad zur Abscheidung des basischen Salzes gebracht. Hieraus wurden vier verschiedene Abscheidungen erzielt, indem jedesmal 10 bis 12 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach jeder Abscheidung wurden zu dem Filtrat 50 ccm n-Harnstofflösung zugefügt.

Die erste Abscheidung bestand aus gut ausgebildeten Kristallen und vielen kugelförmigen Somatoiden; sie wurde abfiltriert, jedoch nicht analysiert, da sie zu wenig einheitlich aussah.

Die zweite Abscheidung aus dem Filtrat der ersten nach Zufügen von weiteren 50 ccm n-Harnstofflösung erschien bedeutend reiner. Sie bestand aus gut ausgebildeten Kristallen und weniger Somatoiden. Deshalb wurden Bestimmungen für CuO und Br_2O_5

vorgenommen, letztere nach der gleichen Reduktionsmethode, die bei dem Chlorat angewendet wurde.

Die dritte und vierte Abscheidung, welche auf gleiche Weise erhalten wurden wie die zweite Abscheidung, bestand aus gut ausgebildeten Kristallen. Die Somatoidenformen traten hier noch weniger zahlreich auf. Sonst waren die Kristallformen die gleichen wie bei der ersten und zweiten Abscheidung. Es wurden ebenfalls Bestimmungen für CuO und Br_2O_5 ausgeführt.

Analysen-Resultate (Mittel aus je zwei Bestimmungen):

	2. Abscheidung	3. Abscheidung	4. Abscheidung
CuO	53,24	50,86	50,21
Br_2O_5	26,53	36,75	37,24
H_2O (Differenz) .	20,23	12,39	12,55

Die Zahlen der zweiten Abscheidung führen tatsächlich auf eine Zusammensetzung $6CuO \cdot Br_2O_5 \cdot 10H_2O$ oder $5Cu(OH)_2 \cdot Cu(BrO_3)_2 \cdot 5H_2O$, wie sie Rammelsberg angegeben hat, die der dritten und vierten auf $4{,}2\ CuO \cdot Br_2O_5$; $4{,}5\ H_2O$ bezw. $4{,}2\ CuO\,Br_2O_5 \cdot 4{,}6\ H_2O$.

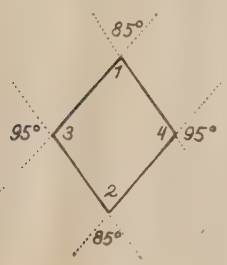
Theoretisch für ein Salz $4CuO \cdot Br_2O_5 \cdot 3H_2O$ oder $Cu(BrO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$.

CuO	51,98
Br_2O_5	39,18
H_2O	8,99

Es hat danach den Anschein, als ob zwei Verbindungen existieren: eine basischere und wasserhaltige in Somatoiden, eine andere — dem normalen Typus entsprechende — in Kristallen.

In dem hellblauen, schon dem bloßen Auge kristallin erscheinenden Salz sind bereits bei schwächerer Vergrößerung dünne, scharf umrandete, viereckige Täfelchen sichtbar. Die kristallographische und optische Untersuchung ist wiederum dadurch erschwert, daß die dickeren Kristalle nicht gut genug ausgebildet und so übereinandergelagert sind, daß sich nicht ein einzelner Kristall absondern läßt (Taf. IV, Fig. 20 u. 21).

Winkelmessungen:



Winkel 1. 85° } 85°
2. 84° 30′ }
3. 94° 30′ } 95°
4. 95° 30′ }

Optisch zweiachsig, negativ.

Schiefer Austritt einer optischen Achse auf der Fläche der Täfelchen.

Wahrscheinlich rhombisch.

7. Jodat.

Zur Darstellung von basischem Jodat konnte nicht die Methode mit Harnstoff wie bei den anderen basischen Salzen benutzt werden, da das normale Cuprijodat in Wasser fast unlöslich ist. Ein kristallisiertes Produkt wurde nach der Methode von Granger und Schulten[1]) erhalten.

20 g $CuSO_4$ werden in 2 Liter Wasser gelöst und 2 Tropfen konzentriertes H_2SO_4 von der Dichte 1,2 hinzugefügt. Man erhitzt diese Lösung auf dem Wasserbade und läßt langsam tropfenweise 3 Liter einer Lösung von 5 g KJO_3 pro Liter hinzufließen. Anfangs läßt man ziemlich schnell zufließen, da die ersten Kristalle erst nach Hinzufügen von etwa 1 Liter der KJO_3-Lösung sich bilden. Nach etwa 12 Tagen sammelt man die gut ausgebildeten Kristalle, welche stark glänzen und dunkelgrüne Farbe besitzen. Granger und Schulten fanden für dieses Produkt die Zusammensetzung $2\,CuO \cdot J_2O_5 \cdot H_2O$ oder $Cu(JO_3)_2 \cdot Cu(OH)_2$:

	Berechnet	Gefunden
CuO	31,16	31,28
J_2O_5	65,31	65,0
H_2O	3,53	3,72

Die Kristalle gehören dem orthorhombischen System an und bilden folgende Flächen: (001), (010), (110) und (010). Die Beziehung der Achsen ist $a : b : c = 0{,}7124 : 1 : 1{,}7073$. Die Auslöschung liegt diagonal auf (100) und longitudinal auf (010). Die Ebene der optischen Achsen ist senkrecht zu (100), eine Spaltfläche (100). Die größten Kristalle, die Granger und Schulten erhielten, waren etwa 1 mm groß.

Da die Ausbeute beim Arbeiten nach der Vorschrift sehr gering war, wurde statt der Lösung festes KJO_3 direkt in die $CuSO_3$-Lösung gegeben. Das Salz löst sich allmählich auf, und beim mehrstündigen Erhitzen auf dem Wasserbad entsteht das basische Cu-Salz in dünnen Tafeln (Taf. IV, Fig. 22).

8. Nitrit.

Ein basisches Cuprinitrit ist von van der Meulen[2]) beschrieben worden.

Er stellte es dar durch Mischen äquivalenter Mengen KNO_2 und $CuSO_4$ und Hinzufügen von Alkohol. Dabei wird K_2SO_4 neben einer blaugrünen Verbindung niedergeschlagen, welche beim Filtrieren und Lösen des K_2SO_4 in Wasser zurückbleibt. In der alkoholischen Lösung ist Cu-Nitrit gelöst, und durch Verdunsten des Alkohols bei gewöhnlicher Temperatur oder auf dem Wasserbade scheidet sich das basische Cuprinitrit in federartig gruppierten Nädelchen ab. Der Alkohol unterstützt hierbei offenbar durch Bindung von salpetriger Säure die Hydrolyse des anfangs vorhandenen neutralen Salzes, übernimmt also die Rolle des Harnstoffs bei den anderen Herstellungs-

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **31**, 1027 (1904); Compt. rend. **139**, 201 (1904).
[2]) Ber. **12**, 758 (1879).

verfahren. Van der Meulen fand für sein Präparat die Zusammensetzung $Cu(NO_2)_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$:

	Berechnet	Gefunden	
CuO	70,96	71,25	71,46
N_2O_5	16,98	16,80	16,90
H_2O	12,04	11,95	11,64

Ich habe das Verfahren von van der Meulen ohne wesentliche Abänderung benutzt. Das so erhaltene Produkt, das sicher mit dem von van der Meulen analysierten identisch ist (zwei von mir ausgeführte Cu-Bestimmungen gaben: CuO: 69,63 und 69,51 gegenüber 70,96, berechnet für $Cu(NO_2)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$), besteht aus gut ausgebildeten Einzelkristallen, die ziemlich gleichmäßig als langgestreckte, äußerst dünne Tafeln auftreten. Charakteristisch sind Aggregate aus zentral gruppierten Kristallen derselben Art. An den Kristallen fällt auf, daß sie vielfach in der Mitte eine scharfe Zwillingsnaht zeigen, die die Individuen in zwei Teile trennt. Der eine Teil ist einheitlich entwickelt, jedoch mit gekreuzten Linien durchsetzt; der andere gewöhnlich mit Unregelmäßigkeiten im Inneren oder auf den Flächen versehen (Taf. II, Fig. 9—11).

Kristallographische und optische Daten nach meinen Beobachtungen.

Winkelmessungen:

1. 85° 30′ 2.
4. 85° 30′ 3. } 137° 30′
5.
6.

Optisch zweiachsig, positiv

Sehr starke Dispersion der optischen Achsen $\varrho < \nu$ (rot violett)

5° Auslöschungsschiefe

Wahrscheinlich monoklin.

9. Dithionat.

Das basische Cupridithionat bildet nach älteren Angaben zwei Verbindungen, die sich in ihrem H_2O-Gehalt um 1 Mol unterscheiden.

a) $4\,CuO \cdot S_2O_5 \cdot 3\,H_2O$

erhielt Klüß [Ann. **246**, 209 (1888)] durch langsames Erhitzen stark verdünnter Lösungen von $Cu(C_2H_3O_2)_2$ und $Na_2S_2O_6$ auf 70° oder von Cu-Dithionat mit Na-Azetat. Es bildete nach dem Trocknen über H_2SO_4 ein hellblaues lockeres Pulver. Nach Sabatier [Compt. rend. **125**, 104 (1897)] geht das braune $4\,CuO \cdot H_2O$ in CuS_2O_6-Lösung durch langes Einwirken während einiger Wochen in dieses basische Salz über, welches mikroskopisch kleine Kristalle (mehr oder weniger längliche Flittern) bildet.

b) $4\,CuO \cdot S_2O_5 \cdot 4\,H_2O$

erhielt Heeren [Pogg. **7**, 181 (1826)] durch einfaches Versetzen einer Lösung von CuS_2O_6 mit NH_3, während Klüß es dargestellt hat durch Digerieren von frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ mit konzentrierter Lösung von CuS_2O_6 bei gelinder Temperatur. Das über konzentrierter H_2SO_4 getrocknete Salz bildete ein hellgrünes lockeres Pulver.

Um zu dem basischen Cupridithionat zu gelangen, wurde zuerst das normale Salz dargestellt, welches man leicht erhalten kann durch Fällen einer $CuSO_4$-Lösung mit einer Lösung von $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O$.

Die Lösung von Cu-Dithionat wurde auf die Hälfte auf dem Wasserbade eingedampft und dann mit der doppelten Menge n-Harnstoff-Lösung versetzt.

Das so erhaltene Salz besteht aus gut ausgebildeten Kristallen in Form von dünnen sechseckigen Tafeln, neben dunklen kugelförmigen Aggregaten (Somatoiden) und besitzt dunkelgrüne Farbe (Taf. III, Fig. 13).

Zwei von mir ausgeführte Cu-Bestimmungen gaben: CuO 60,48 Proz. und 60,36 Proz., so daß das Salz $CuS_2O_6 \cdot 3\,Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ vorliegt ($4\,CuO \cdot S_2O_5 \cdot 3\,H_2O$: ber. CuO 61,60, $4\,CuO \cdot S_2O_5 \cdot 4\,H_2O$: ber. CuO 59,52), was auch mit der angegebenen Farbe übereinstimmt.

Kristallographische und optische Untersuchung:

Optisch zweiachsig, negativ

$\varrho > v$

Starke Dispersion der optischen Achsen.

10. Karbonat.

Als basische Cuprikarbonate werden in der Literatur zahlreiche Verbindungen von wechselnder Zusammensetzung angeführt. Es ist bekannt, daß man durch Fällen einer $CuSO_4$-Lösung mit Na_2CO_3 bei Zimmertemperatur kolloidale Niederschläge erhält. Diese scheinen jedoch nicht nur aus dem basischen Karbonat zu bestehen, sondern nach verschiedenen Literaturangaben noch adsorbiertes oder gebundenes Alkalikarbonat zu enthalten. Bleiben die kolloidalen Niederschläge mit der Mutterlauge zusammen, so werden sie kristallinisch und gehen in ein körniges Produkt über, das mit dem natürlichen Malachit identisch ist. Bei Fällungen mit $NaHCO_3$ anstatt Na_2CO_3 bekommt man ebenfalls kolloidale Niederschläge basischer Natur, welche wiederum bei Anwesenheit der Mutterlauge allmählich kristallines basisches Salz bilden.

Gröger [Zeitschr. f. anorg. Chem. **24**, 129 (1900)], der das basische Salz durch Fällen einer n Na_2CO_3-Lösung von 200 ccm mit 100 ccm n $CuSO_4$-Lösung erhielt, indem er es mit der Mutterlauge 13 Tage lang stehen ließ, gibt folgende analytische Daten:

Cu	55,57	55,51	54,95
CO_2	18,89	19,06	19,79
H_2O	10,49	10,26	10,97
Glührückstand . . .	70,04	70,33	69,15

Berechnet für $3\,CuCO_3 \cdot 3\,Cu(OH)_2 \cdot H_2O$.

CuO	70,05	oder Cu . .	55,96
CO_2	19,36		
H_2O	10,57		

Das erhaltene Produkt bestand aus kugeligen kristallinischen Aggregaten von malachitgrüner Farbe, welche in der Flüssigkeit beständig waren.

In neuerer Zeit hat sich Hepburn[1]) mit der Bildung und der Form des basischen Cuprikarbonats befaßt. Er verfolgte den Übergang vom gefällten, amorphen Karbonat in Malachit bei verschiedener Zusammensetzung der Mutterlauge bei 0° und 100° unter dem Mikroskop. Nach seinen Angaben entstehen zunächst optisch zweiachsige Sphärokristalle von etwa 6 μ Durchmesser und der Dichte 3,64, die bei längerem Stehen in die Form des Malachits übergehen. Die Bildung dieser Sphärokristalle bei längerem Stehen in der Kälte ist an die Gegenwart von CO_2 oder $NaHCO_3$ gebunden, dagegen bleibt sie in Na_2CO_3-Lösung aus. In der Hitze erfolgt die Umwandlung schnell, wahrscheinlich in Zusammenhang mit dem Auftreten des Doppelsalzes $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$. Gelatine verzögert die Reaktion in beiden Fällen.

Zur Darstellung wurde n/2 $CuSO_4$-Lösung mit n/2 Na_2CO_3-Lösung gefällt; es wurde stets die doppelte Menge Na_2CO_3-Lösung bei jeder Fällung genommen. Danach wurde CO_2 mehrere Stunden in die Lösung mit dem gefällten kolloiden Niederschlag eingeleitet. Nach 4—5 Stunden erfolgte die Umwandlung des kolloiden Niederschlags in das kristallinische basische Salz.

Nach zwei Cu-Bestimmungen lag die Verbindung mit der normalen Zusammensetzung vor (CuO: 69,35 und 69,12).

Das Produkt besteht sehr einheitlich aus kleinen runden Somatoiden, die unter dem Polarisationsmikroskop in jeder Lage das dunkle Kreuz zeigen und damit ihren Aufbau aus feinsten zentral angeordneten Fasern verraten. Der zentrale Punkt ist häufig in Gestalt eines dunklen (aus CuO bestehenden?) Kerns zu erkennen (Taf. IV, Fig. 23).

---

[1]) Journ. Chem. Soc. London **127**, 1007—13 (1925).

V. Topochemische Reaktionen basischer Kupfersalze.

1. Der Begriff der topochemischen Reaktionen kann in seiner allgemeinen Bedeutung chemische Vorgänge zusammenfassen, welche im Gegensatz zu solchen, die sich im freien Raum und bei vollkommener molekularer Beweglichkeit der beteiligten Stoffe abspielen, irgendwie lokalisiert, d. h. als „Ortsreaktionen", verlaufen. Er ist mit dieser Definition sehr weit gefaßt und soll hier mit einer gewissen Einschränkung benutzt werden, nämlich für Prozesse, bei denen in örtlich gebundener Reaktion fester Stoff entsteht und durch diese Bedingung seine besondere chemische und morphologische Beschaffenheit erhält. Dadurch treten die in dieser Arbeit studierten Erscheinungen aus der Chemie kristalliner Aggregationsformen unmittelbar in Beziehung zu dem Begriff.

Seine weitere Unterteilung hat auszugehen: 1. von der verschiedenen Art, in welcher die örtliche Bindung zustande kommen kann, 2. von ihrem verschiedenen Grade, gewissermaßen der verschiedenen „Festigkeit" oder „Enge" der örtlichen Reaktionsbindung, insofern neben streng festgelegten, sozusagen idealen topochemischen Vorgängen solche bestehen, die auch noch als lokalisiert anzusehen sind, bei denen aber eine gewisse Bewegungsfreiheit am Reaktionsort noch Möglichkeiten für das Eingreifen sekundärer Wirkungen gibt.

Wenn die Bildung der basischen Cu-Salze oben (II) als topochemische Reaktion bezeichnet wurde, so sollte damit ausgedrückt werden, daß sie im Kraftfeld kristallisierender Materie derart vor sich geht, daß chemische Bildung und Kristallbildung zusammenfallen, weil die Salze eben nur als kristallisierte Körper existieren. Die örtliche Bindung kann in diesem Falle als sehr eng betrachtet werden; dagegen fällt die Entwicklung der typischen Aggregationsformen unter die gelockerten topochemischen Vorgänge: Sie ist topochemisch, insofern die Stoffangliederung von irgendeinem körperlichen Gebilde ausgeht, an ihm lokalisiert ist; sie ist gelockert, weil ein gewisser Bezirk — der Raum, in dem sich das nachher vorliegende Aggregat ausbreitet — in irgendwie geregelter Art von dem stoffangliedernden Vorgang durchsetzt wird.

2. Die kristallisierten Verbindungen (Einkristalle und Aggregationsformen) können nun ihrerseits zur Grundlage topochemischer Reaktionen gemacht werden, indem sie in Umsetzungen hineingezogen werden, die auf einen Austausch von Bestandteilen zielen, bzw. bei denen aus einem festen Stoff ein anderer fester Stoff entsteht; denn da sie vollständig unlöslich sind, kann eine Reaktion nur an dem festen Körper ansetzen. Dabei sind wiederum jene beiden

Möglichkeiten der „idealen" oder „strengen" und der „gelockerten" Reaktionsbindung im Auge zu behalten.

Bei den topochemischen Umsetzungen dieser Art handelt es sich in erster Linie um die gegenseitige Ineinanderüberführung der dem gleichen chemischen Typus angehörenden basischen Salze, die sich durch ihre Anionen unterscheiden, bzw. um die Auswechslung eines Anions gegen ein anderes durch doppelte Umsetzung.

Derartige Versuche hatten ein um so größeres Interesse, als ein spezieller Fall, wo eine solche Umsetzung möglich ist, schon bekannt war und nach mehreren Richtungen höchst auffällige Verhältnisse gezeigt hatte.

In der älteren Literatur haben Becquerel [Compt. rend. **34**, 572 (1862)], Böttger (J. B. 1858, 198), Peligot [Compt. rend. **53**, 209 (1861)] die Darstellung von „kristallinem" $Cu(OH)_2$ durch Umsetzung basischer Cu-Salze (Nitrat, Sulfat, Nitrit) mit NaOH beschrieben. Kohlschütter und Tüscher [Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **111**, 193 (1920)] haben bei Gelegenheit einer umfangreichen Untersuchung über die Bildung und das Verhalten von Kupferhydroxyd gewisse Eigentümlichkeiten dieser Reaktion am basischen Nitrat ins Licht gerückt, die sich ergeben, wenn man 1. sie mit der topochemischen Umsetzung anderer Cu-Salze vergleicht, 2. Aussehen und Beschaffenheit des Produktes beachtet, 3. die chemische Beständigkeit desselben im Gegensatz zu den gelartigen Fällungen und Pseudomorphosen aus anderen Salzen berücksichtigt.

Aus dem basischem Nitrat wurde beim Behandeln mit NaOH blaues $Cu(OH)_2$ als höchst vollkommene Pseudomorphose nach den ursprünglichen Kristallformen erhalten. Ihr Verhalten im polarisierten Licht wurde zunächst als Folge lamellarer Doppelbrechung aufgefaßt, verursacht durch eine regelmäßige Anordnung kleinster Teilchen in ihr. Für einen solchen dispersen Charakter des Körpers sprach namentlich auch das Verhalten gegen H_2O_2, welches eine umkehrbare Veränderung durch die ganze Masse in Gestalt einer Peroxydbildung hervorrief. Auch noch andere Erscheinungen schienen auf die Dispersität des Umsetzungsproduktes und daher seine pseudokristalline Beschaffenheit hinzudeuten. Die Beständigkeit gegen NaOH wurde darauf zurückgeführt, daß infolge der Festlegung der Bildungsreaktion die amphotere Wasserabspaltung, die als Ursache der spontanen Anhydrisierung kolloiden Hydroxyds angenommen wurde, unterdrückt wird.

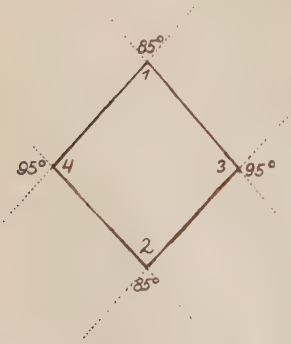
Es schien notwendig, die Verhältnisse beim basischen Nitrat noch etwas genauer zu untersuchen, und das Verhalten auch anderer basischer Kupfersalze vom gleichen chemischen Typus bei derselben Reaktion und gegenüber anderen Reagentien zu prüfen.

1. Umsetzungsversuche mit basischem Cuprinitrat.

I. Mit NaOH. — Kleine Mengen des basischen Nitrats beider Ausbildungsarten (sechseckige und viereckige Täfelchen) wurden in Reagenzröhren mit 2n NaOH versetzt. Das basische Salz wandelte sich in kurzer Zeit in das blau gefärbte Hydroxyd um; die überstehende Lösung färbte sich schwachblau, blieb aber klar, und der Bodenkörper änderte auch in langer Zeit unter der Lauge sein Aussehen nicht. Die mikroskopische Betrachtung ergab, daß die Formen der einzelnen Kristalle gut erhalten waren, und bei keinem Kristall wurde ein Zerfall beobachtet. Eine größere Probe wurde ebenso mit 2n NaOH behandelt, nach etwa 30 Minuten abfiltriert und mit Wasser und dann mit Alkohol gut ausgewaschen; sie gab keine Reaktion auf HNO_3 mehr. Das basische Nitrat war also schon nach dieser Zeit vollständig in Hydroxyd umgewandelt worden (Taf. V, Fig. 24—27).

Da bei diesen Vorgängen die Kristallform des Salzes dem Anschein nach unverändert blieb, schien es von Interesse, die kristallographischen und optischen Eigenschaften der umgewandelten Kristalle genauer zu untersuchen.

a) An einigen Kristallen mit vierseitigem Umriß habe ich Winkelmessungen während bzw. unmittelbar nach der Umwandlung ausgeführt.



1. Kristall:		2. Kristall:	
Winkel:	1. 85°	Winkel:	1. 85°
	2. 85°		2. 84° 30′
	3. 95°		3. 95°
	4. 94° 30′		4. 95° 30′

Die Winkel der Kristalle bleiben also, wie sich aus einem Vergleich mit den früher für das Nitrat angegebenen Daten ergibt, unverändert; die Oberflächen derselben erschienen leicht korridiert.

Optisch erfahren die Kristalle eine Veränderung dadurch, daß die Doppelbrechung durch die Umwandlung steigt, daß aber verschiedene Teile derselben verschieden hohe Interferenzfarben

zeigen, was z. T. auf eine Dickenänderung (Korrosion der Oberfläche), z. T. aber auf einen verschiedenen Grad der Umwandlung zurückzuführen sein dürfte.

Der ganze Kristall löscht noch einheitlich aus (1. Form: gerade Auslöschung, 2. Form: Symmetrische Auslöschung); auch ist die Orientierung der Elastizitätsachsen dieselbe geblieben, die Achsenbilder aber erscheinen infolge der rasch wechselnden Interferenzfarben verschwommen.

b) Herr Professor Steinmetz in München, der neben dem basischen Nitrat auch ein daraus in der oben angegebenen Weise hergestelltes Hydroxydpräparat zu untersuchen die Güte hatte, schreibt darüber folgendes: „Das aus dem basischen Nitrat gebildete Hydroxyd zeigt durchaus einheitlich optisch homogene Kriställchen von derselben Blättchenform wie jenes. Den Winkel der Begrenzungskanten konnte ich nicht mit Sicherheit von dem des basischen Nitrat verschieden finden, sondern muß ihn gerade nach den besten Messungen ebenfalls zu 85°—86° angeben. Ebenfalls ist hier die durch den ebenen 85°-Winkel gehende Diagonale die Schwingungsrichtung der kleineren Lichtgeschwindigkeit. Zum Unterschied vom basischem Nitrat scheint aber hier die Doppelbrechung stärker zu sein, vielleicht sind die Blättchen auch etwas dicker geworden. Ein optisches Achsenbild ist infolge der geringen Größe des Kristalls nicht zu bekommen. Jedenfalls macht die Sache den Eindruck, daß die beiden (zweifellos beiden homogenen) Kristalle außerordentlich ähnlich gestaltet sind, und daß ein Ersatz von Nitrat durch Hydroxyd stattgefunden hat, ohne daß dabei das Kristallgitter zerstört wurde."

c) Die röntgenographische Untersuchung des eigentümlichen Falles hat ergeben, daß in dem Hydroxyd eine kristalline Substanz mit selbständigem Gitter vorliegt und nicht — wie immer denkbar sein konnte — eine Gelmasse in den Formen der ursprünglichen Kristalle.[1])

Mit $^1/_2$n NaOH trat die gleiche Umwandlung ein, doch ging die Reaktion etwas langsamer vor sich. Nach zwei Tagen waren die blauen Hydroxydkristalle unter der Lauge gut erhalten, nur an ihrer Oberfläche wurden Strichätzungen beobachtet, die in allen Fällen parallel einer Kante (bei den sechsseitigen Formen der Längskante) verliefen.

[1]) **Anmerkung bei der Korrektur**: Debye-Scherrer-Aufnahmen einer Anzahl der hier behandelten basischen Salze sowie des daraus topochemisch erzeugten $Cu(OH)_2$ sind inzwischen publiziert worden: vgl. V. Kohlschütter, Helv. Chim. Acta **12**, 512 (1929).

II. Unter Lösungen von Alkalisalzen mit anderen Anionen veränderte sich das Nitrat auch in langer Zeit nicht, nur unter NaF (n) war nach einigen Monaten eine kleine Veränderung auf den Oberflächen der Kristalle beobachtbar, die auch hier in Strichätzungen bestand, ähnlich wie bei den Proben mit $^1/_2$n NaOH. Sonst waren die Kristalle noch gut erhalten; sogar bei Proben, die fast ein Jahr mit der Lösung stehen gelassen wurden, waren sie nicht stark zerfallen. Immerhin war die Längsaufspaltung, die in den Abbildungen gut zu sehen ist, an einzelnen Exemplaren höchst auffällig. Sie läßt erkennen, daß der Angriff ganz bestimmten Richtungen folgt (Taf. III, Fig. 15).

Umsetzungen, die in so vollkommener Weise von einem Kristall zu einem anderen kristallinen Produkt führen wie diejenige des Nitrats zum Hydroxyd, wurden nicht bei allen Substanzen wiedergefunden, obwohl vollständig im Kristall verlaufende Reaktionen auch sonst zu beobachten waren.

Für Versuche wurden vor allem solche Verbindungen ins Auge gefaßt, bei denen die Ausbildungsform der Einkristalle Ähnlichkeit mit derjenigen des Nitrats hat.

2. Umsetzungen mit basischem Nitrit.

Am vollständigsten schließt sich dem Nitrat in seinem Verhalten gegen NaOH das Nitrit an.

Die Umwandlung des grünen basischen Salzes in das blaue Hydroxyd tritt mit 2n NaOH sofort ein, und dieses bleibt auch unverändert, wenn es einige Tage unter der Lauge stehen gelassen wird.

Die Kristalle behalten ihre Form ganz scharf bei und sind vollständig durchsichtig. Beachtenswert ist, daß die langgestreckten sechsseitigen Täfelchen sich vielfach parallel ihrer Fläche in dünnere scharf umrandete Blättchen spalten, die sich gegeneinander mehr oder weniger in der Ebene verschieben.

Die für das Nitrit besonders charakteristischen zwillingsmäßigen Durchwachsungen sind in dem Umwandlungsprodukt oft besonders scharf in ihrer Anordnung zu erkennen.

Bei manchen Versuchsproben war ein oberflächlicher Angriff der Kristalle zu beobachten, der in etwas unregelmäßiger Gestalt, aber stets parallel den Längskanten verlief, oft auch dunkle Flecke zeigte. Es scheint, daß bei langer Einwirkung der Lauge ein Zerfall der ursprünglichen Kristalle eintreten kann, doch geht er sicherlich sehr langsam vor sich.

Leichter zerfallen die kleinen kugelförmigen Somatoide, die neben und auf den tafeligen Kristallen oder als Kern der Aggregationen auftreten können.

Mit NaF (n), das auch die Nitratkristalle allmählich zum Zerfall bringt, trat nach Wochen ebenfalls eine Ätzung bzw. ein beginnender Zerfall der Nitritkristalle ein, der sich in Form von länglichen Strichen parallel den Längskanten vollzog. Damit hatte die Umwandlung jedoch ihr Bewenden, denn eine weitere Veränderung wurde auch bei Proben nicht beobachtet, die 10—12 Monate unter der NaF-Lösung gelassen wurden.

3. Bromid und Natronlauge.

Das grüne Salz färbte sich mit 2n NaOH rasch blau, während die Lösung beim Schütteln ebenfalls eine schwachblaue Färbung annahm.

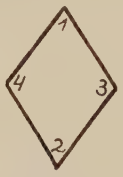
Nach einigen Stunden waren die einzelnen Kristalle noch gut erhalten. Auch nach 4 Tagen war die blaue Farbe unverändert, doch war an ihnen ein beginnender Zerfall beobachtbar, der bei langgestreckten sechsseitigen Individuen in Gestalt einer unterbrochenen Streifung, stets senkrecht zur Längsrichtung, vor sich ging.

In $^1/_2$n NaOH ging die Umwandlung langsamer vor sich. Das blaue Hydroxyd war ebenfalls beständig, dagegen war nach 4 Tagen ein Zerfall der Kristalle zu bemerken. Er ging bei den sechsseitigen Formen immer zuerst von den Längskanten aus, während die spitzen Kanten noch erhalten blieben. Bei den vierseitigen Täfelchen schien er von allen Kanten senkrecht in das Innere vorzudringen.

Der Angriff ließ sich in der verdünnten Lösung gut verfolgen, weil er langsamer vor sich ging.

Trockenpräparate des Umwandlungsproduktes veränderten ihre blaue Farbe kaum, doch erschienen sie im durchfallenden Licht stellenweise grünlichbraun. In diesem trat auch die dem Gang der Umwandlung entsprechende feine Karierung deutlich hervor.

Winkelmessungen an einem Kristall des umgewandelten Produktes:



Winkel 1. 86°
2. 86°
3. 94°
4. 94°
} Mittlere Werte

(Zum Vergleich die Winkelmessungen an dem basischen Salz: Winkel 1. 84°; 2. 85°; 3. 94° 30′; 95°; 4. 96° 30′; 95° 30′.)

Die Winkel sind also gleich geblieben, dagegen haben die Flächen und Kanten an Schärfe eingebüßt. Optisch sind die Kristalle nicht mehr näher zu bestimmen, da sie trübe geworden sind und keine Auslöschungen mehr zeigen. (Aggregatspolarisation.)

4. Chlorat und Natronlauge.

a) Mit 2n NaOH.

Die Umwandlung des grünen basischen Salzes erfolgte sofort nach dem Zufügen der Lauge; die überstehende Lösung wurde höchstens schwachblau. Nach 24 Stunden war das Umsetzungsprodukt noch blau, nur einige Kristalle hatten sich stellenweise dunkelgrün gefärbt. Die Kristallumrisse waren nach dieser Zeit, ähnlich wie beim basischen Cuprinitrat, erhalten, doch zeigte die mikroskopische Beobachtung bei etwa 400facher Vergrößerung einen Zerfall der einzelnen Kristalle an, der bei einigen stark vorgeschritten war, während bei anderen die äußeren Kristallformen noch scharf und nur auf der Oberfläche Streifen nach einer bestimmten Richtung zu beobachten waren. Die Zerfallsrichtung ist bei allen Kristallen stets parallel der Längskante.

Weniger widerstandsfähig gegen NaOH sind die Somatoidformen. Sie zerfallen in der NaOH-Lösung ziemlich leicht schon nach einigen Stunden unter teilweiser Dunkelfärbung.

b) Mit $^1/_2$n NaOH.

Der Zerfall geht in der verdünnten Lauge bedeutend schneller vor sich, denn nach 2 Stunden war das Produkt, das sich anfangs in blaues Hydroxyd umgewandelt hatte, stark dunkel gefärbt, was darauf deutet, daß der Zerfall vorgeschritten ist. Die mikroskopische Beobachtung zeigte einen ähnlich richtungsweisen Zerfall wie bei den vorhergehend behandelten Substanzen.

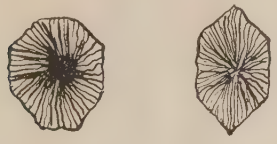
5. Cupribromat und Natronlauge.

Die Umwandlung in das blaue Hydroxyd tritt allmählich ein. Die einzelnen Kristalle sind nach der Behandlung mit 2n NaOH noch gut erhalten. Es scheint, daß das Bromat ähnlich widerstandsfähig gegen NaOH ist, wie das Nitrat. Läßt man aber die Substanz 2—3 Tage in der Lauge stehen und beobachtet dann bei etwa 400facher Vergrößerung, so bemerkt man, daß auf der Oberfläche der einzelnen Kristalle Strichätzungen sich gebildet haben, die stets eine bestimmte Richtung besitzen, und zwar anscheinend nach der längeren Diagonale.

6. Dithionat und Natronlauge.

Die Einwirkung von NaOH verläuft äußerlich ähnlich wie beim Nitrat. Die Kristalle bleiben auch in diesem Falle bestehen. Die Umwandlung in das blaue Hydroxyd erfolgt sofort nach Zufügen der Lauge. Einige Proben dieses Produktes, welche etwa 24 Stunden in der Lösung gelassen wurden, zeigten unter dem Mikroskop gar keine Veränderung der Kristallformen.

Proben, die 2—3 Tage der Einwirkung von NaOH ausgesetzt waren, zeigten dagegen einen Beginn des Zerfalls an. Es wurde hier bei etwa 400 facher Vergrößerung beobachtet, daß der Zerfall von außen strahlig nach dem Zentrum des Kristalls vordringt. Man sieht deutlich, daß die Kanten des Kristalls stark deformiert sind, und kann gleichzeitig die Zerfallsrichtung bemerken. Sie ist ebenso charakteristisch wie bei den anderen Salzen (vgl. die Skizze). Mit etwas verdünnterer Lösung von NaOH ist der Vorgang der Umwandlung und des Zerfalls gleich wie bei der 2n-Lösung, nur scheint die Reaktion entsprechend langsamer zu verlaufen.



Zerfall des Kristalls
nach etwa 2 Tagen unter NaOH.

Zerfallsrichtung, schematisch
durch Pfeile gekennzeichnet.

7. Sulfat und Natronlauge.

Bei der Umsetzung der spindelförmigen Kristalle von basischem Sulfat mit NaOH tritt ein vollständiger, aber charakteristisch verlaufender Zerfall ein.

Mit 2n NaOH geht die Umwandlung des grünen Salzes in ein blaues Produkt unter gleichzeitiger Blaufärbung der Flüssigkeit rasch

vor sich. Mikroskopisch ließen sich an einzelnen Stellen nach 24 Stunden dunkle Flecken beobachten, die bei Verwendung von $^1/_2$n-Lauge selbst nach 2—4 Tagen ausblieben.

Es war deutlich zu sehen, daß der Zerfall senkrecht zur Achse der Spindeln erfolgte.

An Stelle der Spindeln bildeten sich gequollene Haufwerke, in denen die ursprüngliche Form sich noch wie ein Gerüst erkennen ließ, das außen mit feinen kurzen Nädelchen — quer zur Längsrichtung und bartartig an den Spitzen — besetzt war.

Auch in der Umgebung der umgesetzten Kristalle fanden sich zahlreiche solcher Nädelchen, geordnet in kleinen Aggregaten oder wirr liegend in flockenartigen Häufungen (Taf. III, Fig. 14).

Man hat den Eindruck, daß bei der Umsetzung zu Hydroxyd eine Aufteilung des flächenhaften Gitterverbandes in kleine regelmäßige längliche Teilstücke eintritt, die durch die vom Ausgangskristall bestimmte Lage bei ihrer Entstehung noch geschichtet gehalten und zur Aggregation gebracht, an der Phasengrenze durch Oberflächenkräfte in eine bestimmte Stellung gezwungen werden.

Unter NaF-Lösung (n) fand selbst in mehreren Monaten kein vollständiger Zerfall, aber eine starke oberflächliche Ätzung oder innere Unterteilung der scharf erhaltenen Formen statt, wiederum quer zur Achse der Spindeln.

8. Karbonat und Natronlauge.

Bei den vorausgehenden Versuchen handelte es sich zunächst hauptsächlich um Umsetzungen von Einkristallen bzw. von Individuen mit kristallographischer Umgrenzung, die allerdings unter Umständen selbst noch als Aggregationsformen betrachtet werden können. Denn z. B. die langgestreckten Tafeln des Nitrits, die sich bei der Umsetzung mit NaOH in dünnere, gegeneinander verschobene Tafeln aufspalten, lassen sich vielleicht ebenso gut wie als leicht spaltbare Einkristalle als senkrecht zu ihrer Fläche geschichtete Aggregate auffassen. Ebenso sind die Nitratkristalle mit sechsseitiger Umrandung möglicherweise geschichtete Aggregate aus vierseitigen Tafeln, die regelmäßig gegeneinander verschoben sind.

Die Umsetzungen selbst können als „ideale" topochemische Reaktionen vor sich gehen, und führen — wie beim Nitrat u. a. — zu Pseudomorphosen, die alle Merkmale eines einheitlichen Kristalls zeigen, also „Mosaikkristalle" mit dem Gefüge eines hochdispersen Körpers sind; oder sie veranlassen eine kristallographisch gerichtete Aufspaltung der

ursprünglichen Kristalle zu kleineren mehr oder minder zusammengehaltenen Einheiten.

Soweit ausgesprochene Aggregate der Umsetzung unterworfen werden, können diese gewissermaßen als Ganzes reagieren, insofern sie in Zusammenhang bleiben und „Aggregatpseudomorphosen" liefern oder sich in die Komponenten trennen. Ersteres ist im allgemeinen der Fall bei Aggregaten aus größeren Einheiten; ihr Verhalten resultiert im wesentlichen aus dem der Einzelbestandteile. Letzteres findet statt bei den stark gegliederten Somatoiden (vgl. z. B. Bromat), welche bei der Umsetzung unter Umständen eine vollständige Aufteilung zu unbeständigem Hydroxyd erfahren.

Eine charakteristische somatoide Form, die nach dem optischen Verhalten ein Kristallaggregat aus sehr feinen, zentral angeordneten Individuen (orthogonales schwarzes Kreuz, dessen Arme mit den Schwingungsrichtungen des Nicols zusammenfallen!) darstellen, liegt im basischen Karbonat vor, das in Gestalt von kleinen Scheiben, Linsen oder Kugeln auftritt.

Der somatoide Charakter der Gebilde, der auf der Formung durch Mitwirkung von „Fremdsubstanz" beruht, tritt bei der Umsetzung mit NaOH in zwei Erscheinungen hervor: 1. in einem nicht ganz gleichartigen Verhalten von Präparaten verschiedener Darstellungsart, 2. in Differenzierungen im Innern der einzelnen Körperchen.

Beobachtungen über die topochemischen Umsetzungen von basischem Karbonat wurden an Präparaten verschiedener Herstellungsweise sowie an natürlichem Malachit (Splitter von dichtem Material aus serbischem Erz) angestellt.

1. Durch Elektrolyse einer n/2 KNO_3-Lösung unter Verwendung einer Cu-Anode und starkem Rühren wurde $Cu(OH)_2$ erzeugt und in die Flüssigkeit gleichzeitig CO_2 eingeleitet. Es entstand ein zunächst blaues, gelartiges Produkt, das nach 24 Stunden blaugrün aussah und von dem eine Probe mit 2n NaOH in hellblaues, beim Stehen sich nicht in Oxyd umwandelndes Hydroxyd überging, ein Zeichen, daß schon eine Reaktion mit CO_2 stattgefunden haben mußte, da das reine Hydroxyd unter diesen Bedingungen nicht beständig ist. Nach zwei Tagen war das Gel zu dem grünen Pulver des basischen Karbonats zusammengesunken. Es bestand dann aus winzigen Scheiben oder Linsen, die durchsichtig waren, so daß, wenn zwei Körperchen aufeinander lagen, die Konturen beider gesehen wurden. Zwischen gekreuzten Nicols trat ein scharfes Kreuz auf; eine Struktur war in den Körnern nicht sichtbar.

Mit 2n NaOH wurden die Körner schnell schön blau; sie waren nach 24 Stunden in der Lauge noch ganz unverändert und zeigten das Polarisationskreuz noch sehr scharf.

2. Elektrolytisch erzeugtes $Cu(OH)_2$, das beim Stehen mit dem Elektrolyten in braunes oxydhaltiges Material übergegangen war, gab beim Auswaschen ein braunes Sol. In dieses wurde CO_2 eingeleitet, wodurch es nach 24 Stunden vollständig in grünes Malachitpulver überging, bestehend aus gut ausgebildeten Scheiben, die das Kreuz scharf zeigten.

Mit NaOH wurden diese nicht blau, sondern blieben grün, was offenbar von einem Gehalt an gelb durchsichtigem, kolloiddispersem CuO herrührte, der mit dem blauen Hydroxyd die Mischfarbe Grün veranlaßte.

Die Körner hielten noch vollständig zusammen und gaben auch noch das Kreuz; sie erschienen aber gequollen und ließen im Innern strukturelle Differenzierungen erkennen. Bei den meisten war eine unregelmäßige Kernzone mit Einzelteilchen zu sehen, bei manchen hoben sich Sektoren, die von jener ausgingen, ab; außen bemerkte man eine bläulich durchsichtige Zone; die Arme des Kreuzes reichten nur bis zu dieser. Nach 24 Stunden traten braune Stellen, Aufquellungen und Spaltungen auf.

3. Ein weiteres Präparat (Darstellungsweise wie 1., jedoch raschere Bildung des pulverigen Niederschlags) enthielt nach eintägigem Verweilen in der Flüssigkeit gut ausgebildete runde Körner, zum Teil zu Ketten und Korallen vereinigt, unter denen namentlich besonders große Individuen einen bräunlichen Punkt in der Mitte zeigten. Alle gaben sehr deutlich das Polarisationskreuz.

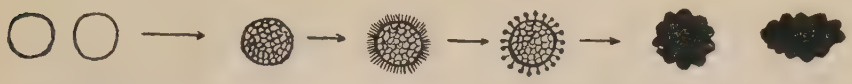
In dem Umsetzungsprodukt mit NaOH wurden neben in der Form kaum veränderten Körnern größere Rundkörper oder deformierte Tropfen beobachtet, die ziemlich sicher aus kleinen Pseudomorphosen zusammengeflossen waren und das Kreuz nicht mehr hatten. Sie schienen nach einigen Tagen wieder in kleinere rundliche Körper zu zerfallen.

Das ursprüngliche Karbonat veränderte sich, nach dem Auswaschen auf 40—50° unter Wasser erwärmt, nicht. Dagegen trat bei derselben Behandlung der Hydroxydpseudomorphosen stellenweise CuO-Bildung im Innern auf, während z. B. die Hxdroxydkristalle aus basischem Nitrat und auch diejenigen nach basischem Karbonat von Versuch 1 sich in keiner Weise veränderten.

Man sieht hieraus, daß die Umsetzung von basischem Karbonat offenbar zu zwei verschiedenen Formen oder Arten von Hydroxyd —

„kristallinem“ und „gelartigem“ oder „amorphem“ — führen kann, und es scheint, daß das letztere dann eintritt, wenn durch „Störungsstoffe“, wie sie sich bei Versuch 3 in dem dunkeln Kern verraten, eine gewisse Beeinträchtigung der inneren Einheitlichkeit des somatoiden Aggregates herbeigeführt wird.

4. Das oben (Abschnitt 10) untersuchte basische Karbonat gab mit NaOH ein wenig beständiges Umsetzungsprodukt. Die Umwandlung in blaue Hydroxydsomatoide ging rasch vor sich; beim Verweilen unter der Lauge trat ein Zerfall ein, der sich in seinen einzelnen Stufen gut verfolgen ließ:



Anfangsstadium. Endstadium, dunkel gefärbt.

Zerfallsvorgang (mikroskopisch beobachtet).

Der eben erwähnte Zerfallsvorgang wurde unter dem Mikroskop bei etwa 400-facher Vergrößerung verfolgt (vgl. Skizze). Das dazu verwendete Umsetzungsprodukt wurde stets unter Lauge gelassen und in drei Zeitabschnitten mikroskopisch beobachtet: erste Beobachtung erfolgte unmittelbar nach Zufügen von Lauge, die zweite nach zweitägigem Verweilen in Lauge, und die dritte nach vier Tagen. Es wurde dabei festgestellt, daß der Zerfall der einzelnen kugelförmigen Aggregate in das dunkle Umsetzungsprodukt sehr verschieden schnell vor sich ging. Die zweite Beobachtung nach zwei Tagen wies neben gut erhaltenen grün gefärbten Kugeln sehr stark fortgeschrittene dunkle Zerfallsprodukte auf.

5. Recht lehrreich für die Beurteilung des topochemischen Verhaltens des basischen Karbonats war die Umsetzung von natürlichem Malachit.

Faserige prismatische Bruchstücke gaben bei der Umsetzung mit NaOH an den Enden eigentümliche Ausquellungen von bläulich weißem Hydroxyd und zerfielen z. T. in kleine Bruchstücke der Einzelnädelchen, die sich teilweise wieder zentral ordneten.

Dickere prismatische Stücke oder Kristallnadeln splitterten faserig auf und zerteilten sich zu kleineren doppelbrechenden Bruchstücken, deutlichen Zerfallskörpern nach den ursprünglichen Kristallen, zwischen denen auch winzige sphärolithische Bildungen mit dem Polarisationskreuz auftraten. Auf länger zusammenhaltenden Kristallen bildeten sich blaue Ausblühungen, tropfenartig oder nadelig.

Die Erscheinungen sind so deutbar, daß die topo-

chemische Reaktion in die einzelnen Faserkristalle längs der Achse eindringt. Das gequollene Umsetzungsprodukt wird z. T. in den Zwischenräumen der Fasern ausgepreßt oder sprengt diese auseinander.

Man wird sich vorstellen können, daß die Umwandlung des Salzes in das Hydroxyd zu einem dispersen Körper mit orientierten Teilchen führt, die in einen regelrechten kristallmäßigen Zusammenhang treten können, daß aber ein solcher Körper eben auch noch die Eigenschaften eines Gels haben kann und unter Umständen Abtrennungen aus ihm schon unter den Bildungsbedingungen und mindestens Quellungsvorgänge leicht möglich sind.

Auf jeden Fall zeigen alle Beobachtungen über die Umsetzung auch am basischen Karbonat, daß die topochemische Reaktion beeinflußt von den kristallographischen Richtungen und Zusammenhalten vor sich geht.

9. Chlorid und Natronlauge.

Das Salz setzt sich mit 2n NaOH verhältnismäßig langsam in blaues Hydroxyd um. Die Kristallkörner zerfallen und umgeben sich mit einer Schicht strahlenförmig gruppierter Nädelchen. Schon bald tritt Umwandlung in braunes Oxyd ein.

Eigentümlicherweise vollzieht sich der Prozeß der Umwandlung in Hydroxyd in $^1/_2$n NaOH rascher, während die Kristalle langsamer zerfallen, und das Produkt beständig ist.

Der Zerfall ist regelmäßig und geht, wo er an Einzelindividuen beobachtet werden kann, strahlig nach der Mitte zu vor sich.

Zusammenfassung.

1. Die vorstehende Untersuchung geht von der Tatsache aus, daß viele Stoffe in mikroskopischen oder makroskopischen Kristallaggregaten auftreten, die als solche für die Natur der Substanzen oder ihre Entstehungsweise charakteristisch sind. Es sollte daher versucht werden, ein spezielles Beobachtungsmaterial zu gewinnen, an dem Grundlagen für das Zustandekommen derartiger Aggregationsformen verfolgt, ihre Eigenart als Folge bestimmter Faktoren erfaßt, sowie Zusammenhänge zwischen der individuellen Gestaltung und einerseits der Stoffart, anderseits den Bildungsbedingungen festgestellt werden könnten.

2. Auf Grund chemischer und physikalisch-chemischer Erwägungen wurde zu diesem Zwecke die Klasse der basischen Kupfersalze einem

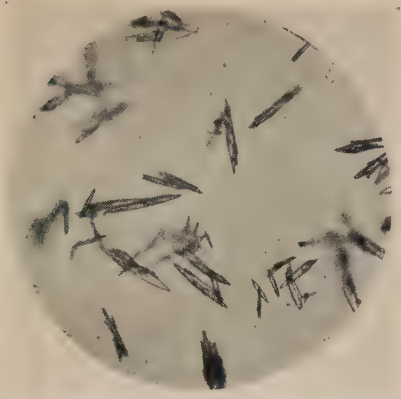


Fig. 1. Bas. Cu-Sulfat,
dargestellt aus $^1/_2$n Lösungen Cu-Sulfat und Harnstoff, im Verhältnis 1:2. Frei abgeschieden.
(Etwa 400fach)

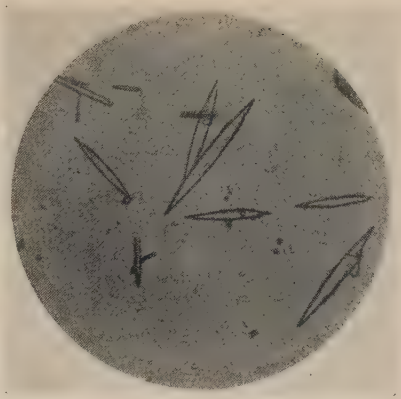


Fig. 2. Bas. Cu-Sulfat.
n Lösung $CuSO_4$ . . . . . 5 ccm
n Lösung $CO(NH_2)_2$ . . . . . 10 ccm
(Etwa 800fach.)

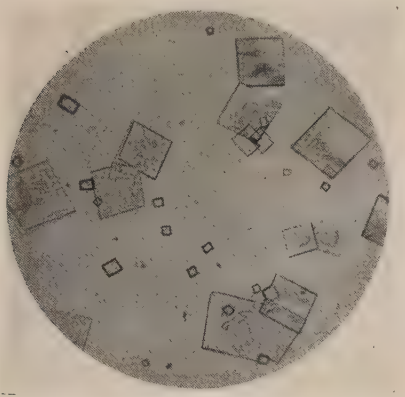


Fig. 3. Bas. Cu-Nitrat.
$^1/_2$n Lösung $Cu(NO_3)_2$ . . . . . 12 ccm
$^1/_2$n Lösung $CO(NH_2)_2$ . . . . . 4 ccm
(Etwa 80fach.)

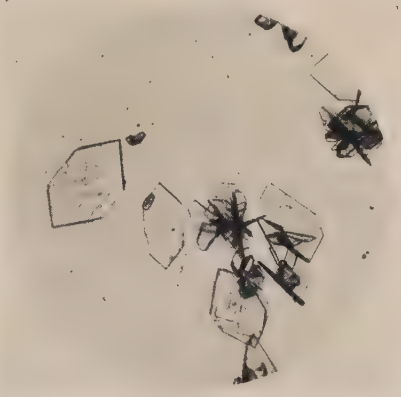


Fig. 4. Bas. Cu-Nitrat.
$^1/_2$n $Cu(NO_3)_2$ . . . . . 7 ccm
$^1/_2$n $CO(NH_2)_2$ . . . . . 10 ccm

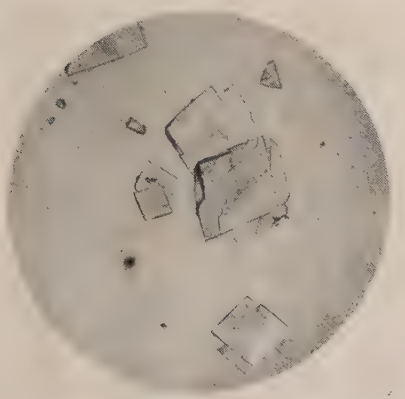


Fig. 5. Bas. Cu-Nitrat.
$^1/_2$n Lösung $Cu(NO_3)_2$ . . . . . 16 ccm
$^1/_2$n Lösung $CO(NH_2)_2$ . . . . . 4 ccm
(Etwa 80fach.)

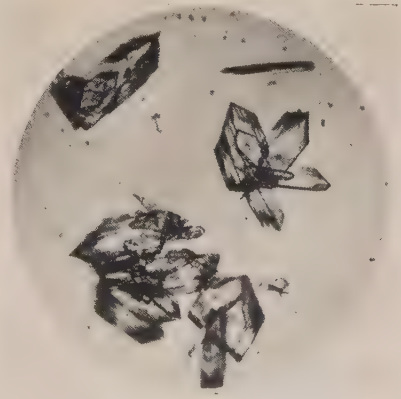


Fig. 6. Bas. Cu-Nitrat.
$^1/_2$n Lösung $Cu(NO_3)_2$ . . . . . 4 ccm
$^1/_2$n Lösung $CO(NH_2)_2$ . . . . . 16 ccm
(Etwa 80fach.)

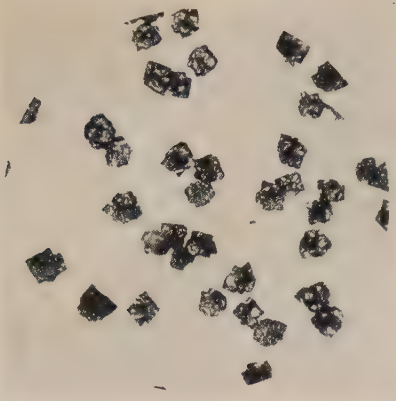


Fig. 7. Bas. Cu-Chlorid.
$^1/_2$n Lösung $CuCl_2$ . . . . . 5 ccm
$^1/_2$n Lösuug CON_2H_4 . . . . . 10 ccm
(Etwa 400fach.)

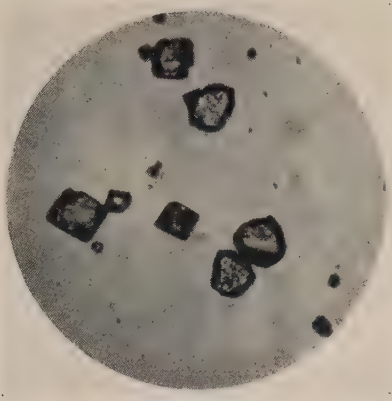


Fig. 8. Bas. Cu-Chlorid.
$CuCl_2$ CON_2H_4: 1 : 4.
(400fach.)

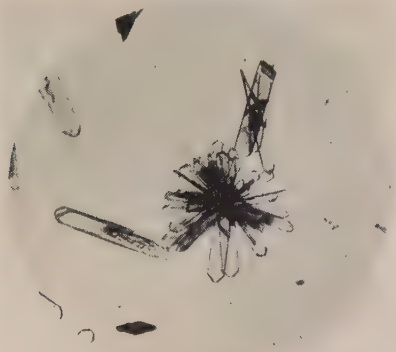


Fig. 9. Bas. Cu-Nitrit.
(400fach.)

Fig. 10. Bas. Cu-Nitrit.
(400fach.)

Fig. 11. Bas. Cu-Nitrit.
400fach.)

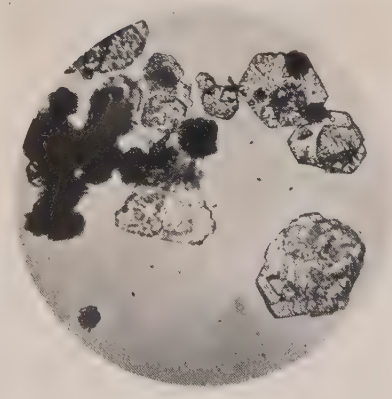


Fig. 12. Bas. Cu-Dithionat.
Frei abgeschieden.

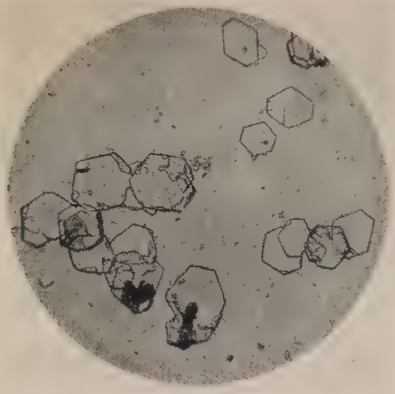


Fig. 13. Bas. Cu-Dithionat.
Auf Glas abgeschieden.

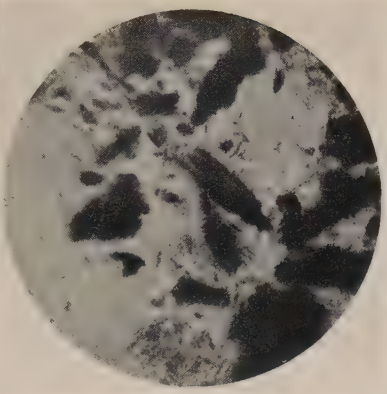


Fig. 14. Bas. Cu-Sulfat + n Na(OH).
(Etwa 400fach.)

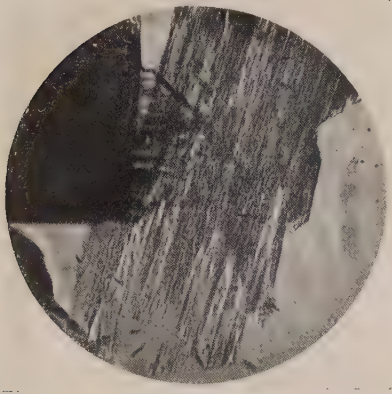


Fig. 15. Bas. Cu-Nitrat + NaF
nach 3 Monaten.
(Etwa 400fach.)

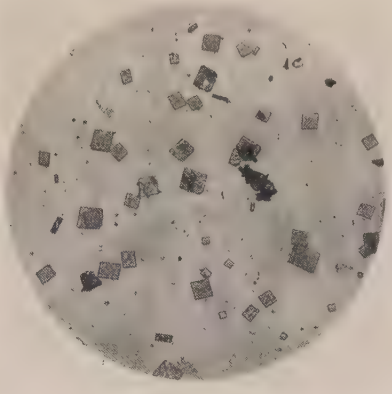


Fig. 16. Bas. Cu-Bromid.
(80fach.)

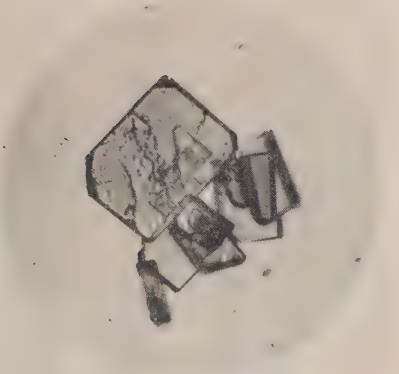


Fig. 17. Bas. Cu-Bromid.
(400fach.)

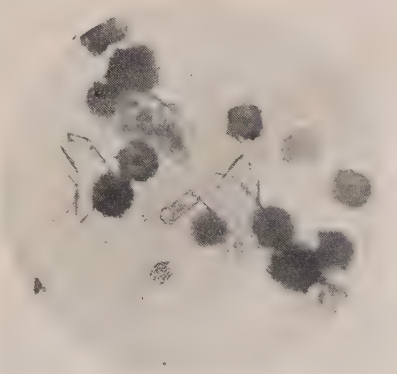


Fig. 18. Bas. Cu-Chlorat.
Chlorat/Harnstoff: 2 : 1.

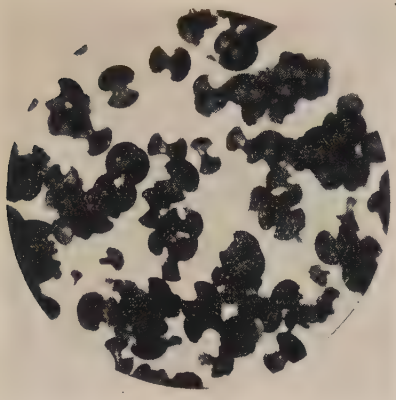


Fig. 19. Bas. Cu-Chlorat.
Chlorat/Harnstoff: 1 : 2. (400fach.)

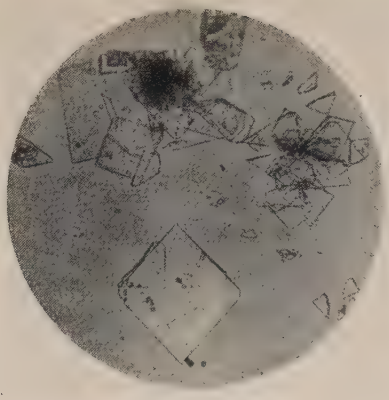


Fig. 20. Bas. Cu-Bromat.
(Etwa 400fach.) 4. Kristallisation.

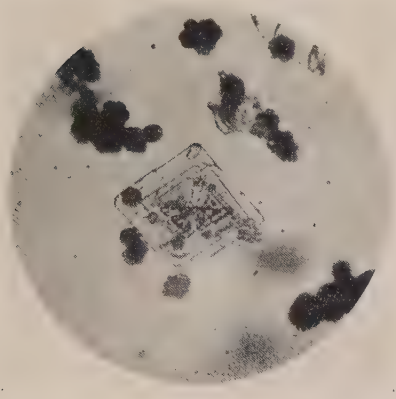


Fig. 21. Bas. Cu-Bromat.
(Etwa 400fach.) 2. Kristallisation.

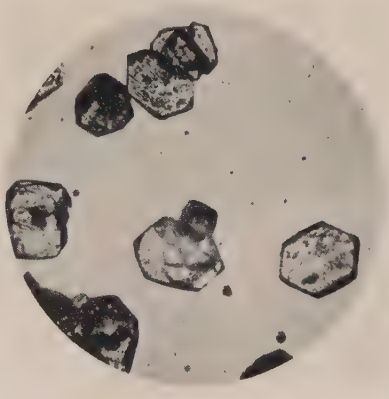


Fig. 22. Bas. Cu-Jodat.
(Etwa 400fach.)

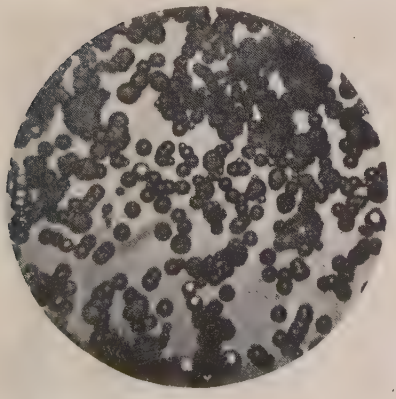


Fig. 23. Bas. Cu-Karbonat
aus $\left\{\begin{matrix}\frac{1}{2}\text{n } CuSO_4 & 50 \text{ ccm} \\ \frac{1}{2}\text{n } Na_2CO_3 & 80 \text{ ccm}\end{matrix}\right\}$ Fällung mit CO_2 behandelt.
(Etwa 400fach.)

Topochemische Umsetzung von Bas. Cu-Nitrat.

Probe 6

12 ccm $^1/_2$n $Cu(NO_3)_2$
4 ccm $^1/_2$n $CO(NH_2)_2$

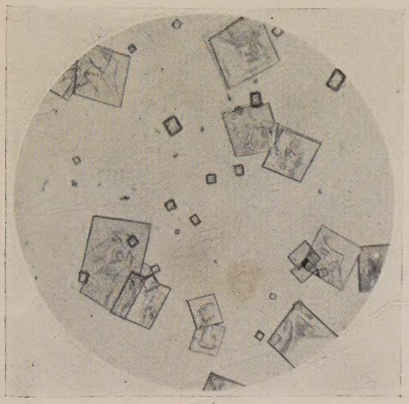


Fig. 24.
Präparat vor der Einwirkung von 2n NaOH.

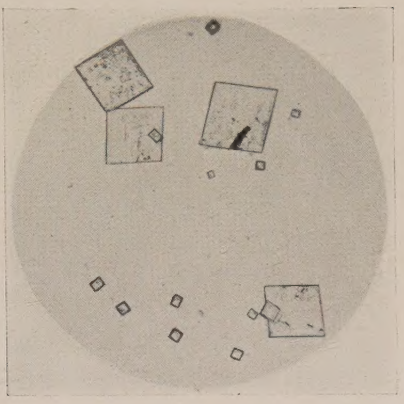


Fig. 25.
Präparat nach der Einwirkung von 2n NaOH.

Probe 9

7 ccm $^1/_2$n $Cu(NO_3)_2$
10 ccm $^1/_2$n $CO(NH_2)_2$

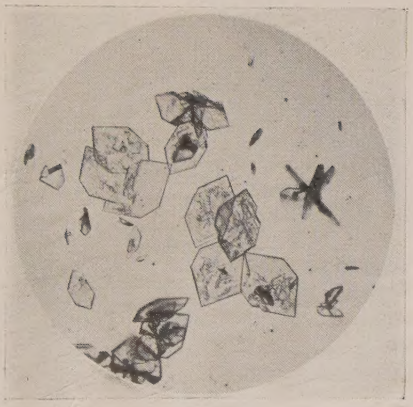


Fig. 26.
Präparat vor der Einwirkung von 2n NaOH.

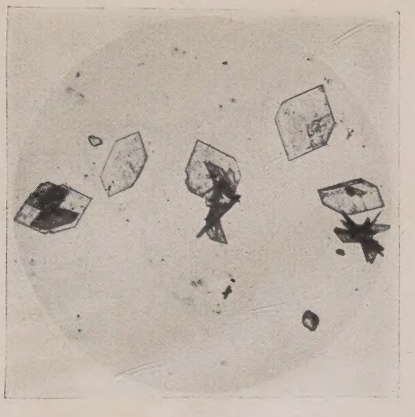


Fig. 27.
Präparat nach der Einwirkung von 2n NaOH.

eingehenderen Studium unterworfen. Eine größere Zahl der überwiegend nur mikrokristallin erhältlichen Verbindungen wurde nach vergleichbaren Methoden (hauptsächlich durch langsame hydrolytische Spaltung der normalen Salze) in morphologisch gut definierter Form hergestellt, hinsichtlich der Beschaffenheit der Einzelindividuen und ihrer typischen Aggregationsformen charakterisiert und in Abbildungen festgehalten.

3. Es ergab sich, daß die Ausbildungsweise der Einzelkristalle und die Art ihrer Vereinigung zu Aggregaten bei den verschiedenen Verbindungen, die kristallographisch und konstitutionschemisch ähnliche Verhältnisse aufweisen, ausgeprägt verschieden sind. Die Ursache dafür muß vor allem in den Eigenschaften gesucht werden, welche die Verbindungen selbst und die an ihren Bildungsvorgängen beteiligten Stoffarten unter den Entstehungsbedingungen betätigen.

4. Zur weiteren Kennzeichnung der untersuchten Körper wurde ihr Verhalten bei topochemischen Umsetzungen untersucht. Auch hier zeigten sich bei den einzelnen Verbindungen bemerkenswerte individuelle Unterschiede sowohl hinsichtlich der Art, wie die Reaktionen im Einkristall und in den Aggregaten verlaufen, als auch hinsichtlich der Form und der Eigenschaften der Umsetzungsprodukte.

Insgesamt geben die Beobachtungen an den basischen Kupfersalzen ein Beispiel, daß die typischen Aggregationsformen kristalliner Substanzen, wenn auch nicht einfach als Folge des chemischen und kristallographischen Aufbaus ihrer Einheiten, so doch durch einen geregelten Komplex mittelbarer Beziehungen mit ihrer chemischen Natur zusammenhängen.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Kohlschütter für das stete Interesse und die wertvollen Ratschläge, die er mir während der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden ließ, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen; ebenso bin ich Herrn Prof. Dr. Hugi für die vielen wertvollen Hinweise und Unterstützungen bei den kristallographischen und optischen Untersuchungen zu lebhaftem Dank verpflichtet.